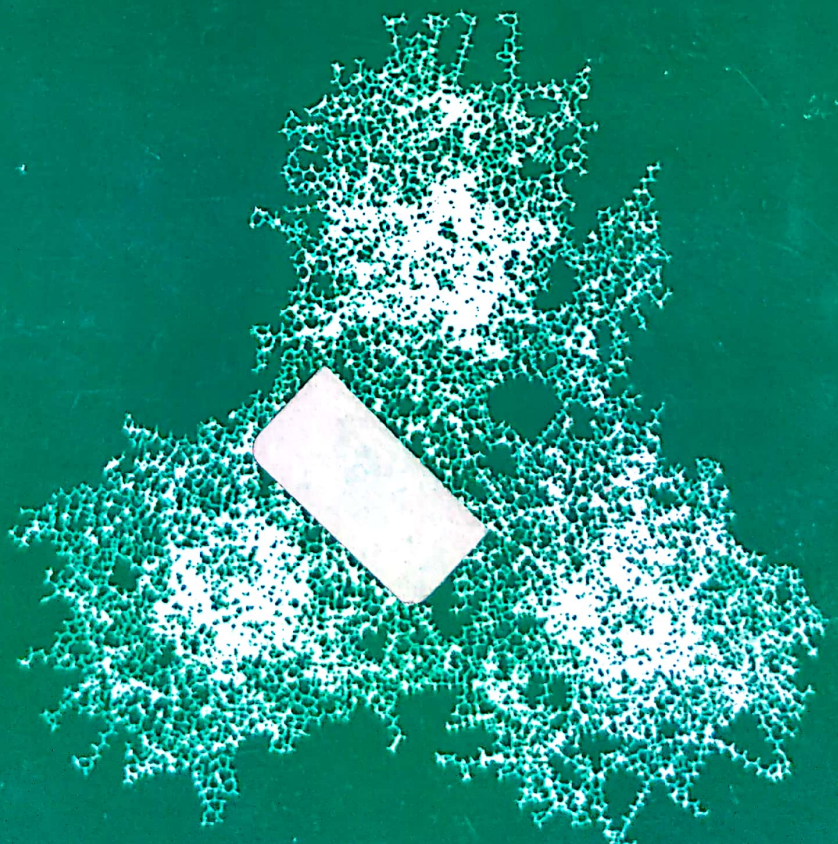
OANA PETREUŞ

MATERIALE POLIMERICE



Editura CERMI

MATERIALE POLIMERICE

Dr. Oana PETREUŞ

Institutul de Chimie Macromoleculară "Petru Poni", Iaşi

Editura CERMI, IAŞI, 1999

Scanned with OKEN Scanner

Editura CERMI
Str. Curelari 16
6600 Iaşi, România
tel: 032/116604
Director: Elena Cernătescu

Descrierea CIP a Bibliotecii Naţionale

PETREUŞ OANA
Materiale polimerice / Petreuş Oana
Iaşi - CERMI,
293 pagini; il.; 24 cm
Bibliogr.

ISBN 973-9378-80-3

Referent ştiinţific: Prof. Dr. Alexandru Caşcaval,
Universitatea "Al. I. Cuza" Iaşi

Tehnoredactare: Oana Petreuş
Redactor: ing. Mihai Cernătescu
Copyright 1999
© Toate drepturile aparţin autorului

ISBN 973-9378-80-3

Scanned with OKEN Scanner

Prefață

Lumea materialelor cuprinde materiale polimerice, materiale metalice, materiale ceramice și materiale compozite. Civilizațiile moderne sunt legate, în dinamica lor, de aceste materiale. Existența comfortabilă este asociată cu tehnologii moderne, prin care se produc materiale performante în fiecare din cele patru clase menționate.

Tratăm materialele polimerice după două concepte:

- ***Știința materialelor,** care se ocupă de relațiile dintre structură și proprietăți având ca obiectiv cunoașterea materialelor;*
- ***Ingineria materialelor**, sau tehnologia materialelor, care se ocupă de producerea materialelor cu proprietăți predictibile, performante*

Cartea cuprinde cinci părți:

1 - chimia generală a materialelor polimerice
2 - proprietățile materialelor polimerice
3 - caracteristicile principalelor materiale polimerice
4 - tehnologiile de obținere
5 - tehnologiile de prelucrare a materialelor polimerice

Prima parte a lucrării, chimia materialelor polimerice, pune bazele cunoașterii temeinice a conceptelor și structurilor moleculare fundamentale ale polimerilor și copolimerilor. Cristalinitatea polimerilor este abordată din perspectiva determinării proprietăților și a performanțelor.

Partea a doua este consacrată proprietăților. Cristalizarea, topirea și tranziția sticloasă controlează proprietățile fizice și mecanice. Sunt tratate apoi deformațiile materialelor polimerice și rezistențele mecanice pentru stările cristalină, semicristalină și amorfă. Fenomenului de relaxare i se acordă un spațiu adecvat. Ruperea materialelor polimerice și rezistența la impact sunt tratate alături de rezistența la oboseală.

Un capitol aparte este consacrat proprietăților termice (capacitatea calorică, dilatarea termică, conductivitatea termică și căldura specifică).

Structura moleculară, dar și dinamicile atomilor din macromolecule controlează proprietățile electrice. Un capitol este consacrat polimerilor dielectrici, semiconductori și polielectroliți.

Proprietățile optice sunt esențiale pentru unele aplicații specifice. Este tratată interacțiunea dintre radiația electromagnetică și particule ca ioni, atomi și electroni, din structura polimerului. Sunt prezentate polarizabilitatea polimerilor, refracția, reflexia, absorbția luminii, birefringența și rotirea planului de polarizare.

Scanned with OKEN Scanner

Partea a treia este consacrată caracterizării principalelor materiale polimerice. Nu ne-am propus o prezentare exhaustivă nici măcar a celor 60 de materiale polimerice nemodificate cu aditivi. Ne-am propus să caracterizăm aproximativ 40 de materiale polimerice, cele mai sofisticate şi cele mai performante. Nu am preluat şi nu am construit o clasificare a acestor materiale deoarece ingineria materialelor are nevoie direct de material, într-o clasificare generală şi suficientă. Am tratat fiecare material polimeric după schema clasică : sinonime, structură - sinteză - proprietăţi - tehnologii de prelucrare şi aplicaţii.

Partea a patra este consacrată tehnologiilor de obţinere a materialelor polimerice. Sunt tratate principalele procese de sinteză: polimerizarea şi copolimerizarea, polimerizarea condensativă şi transformările polimer-analoge. Un spaţiu aparte a fost consacrat aditivării polimerilor.

Partea a cincea, tehnologiile de prelucrare ale materialelor polimerice, încheie lucrarea. Sunt tratate pe scurt tehnologii de prelucrare precum injecţia, extruderea, compresia, presarea prin transfer, modelarea prin suflare, vulcanizarea, vălţuirea şi calandrarea. Sunt prezentate şi câteva date privind prelucrarea fibrelor.

Structura lucrării este diferită de cele cu specific din chimia polimerilor. Când polimerii, numiţi deseori răşini, ajung în câmpul Ştiinţei Materialelor, această disciplină modernă îşi impune exigenţele specifice de tratare, accentele metodei şi rigorii, într-o deplină armonie cu celelalte clase de materiale.

Specialistul în Ştiinţa Materialelor are o mentalitate modernă, inspirată de o bancă de date cu patru compartimente: materiale metalice, materiale ceramice, materiale polimerice şi materiale compozite. El stăpâneşte informaţiile despre caracteristicile comune tuturor materialelor, dar şi caracteristicile specifice fiecărei clase de materiale. La dreapta lui se află consumatorul de materiale, care operează cu informaţii privind proprietăţile şi costurile. Câmpurile de activitate şi de interes ale celor doi parteneri se suprapun în aria proprietăţilor. Omul de ştiinţă produce aceste materiale cu mintea sa, iar consumatorul le pune în operă cu talentul şi priceperea sa. Lucrarea de faţă se adresează acestor oameni, dar şi acelora care se iniţiază în domeniul materialelor polimerice.

Oana Petreuş

Scanned with OKEN Scanner

Scanned with OKEN Scanner

CUPRINS

1. INTRODUCERE / 12

2. CHIMIA GENERALĂ A MATERIALELOR POLIMERICE / 14

2.1. Molecule constituite din atomi de carbon şi de hidrogen / 14

2.2. Molecule polimere / 19

2.3. Conformaţia macromoleculelor / 21

2.4. Structura moleculară a polimerilor /25

2.5. Structura copolimerilor / 29

2.6. Cristalinitatea polimerilor / 31

2.7. Polimeri cristalini / 34

3. CRISTALIZAREA, TOPIREA ŞI TRANZIŢIA STICLOASA A MATERIALELOR POLIMERICE / 38

3.1. Cristalizarea polimerilor / 38

3.2. Topirea polimerilor / 40

3.3. Factorii care influenţează temperatura de topire şi cea de vitrifiere / 42

4. PROPRIETĂŢILE MECANICE ALE MATERIALELOR POLIMERICE / 44

4.1. Definiţii / 44

4.2. Deformaţia polimerilor semicristalini / 46

4.3. Deformaţia polimerilor amorfi / 49

4.4. Fenomenul de relaxare / 52

4.5. Modulul de relaxare vâscoelastică / 54

4.6. Deformaţia polimerilor cristalini / 55

4.7. Comparaţie între polimerii amorfi şi cei cristalini / 58

4.8. Deformaţia elastomerilor / 60

4.9. Ruperea polimerilor / 62

4.10. Rezistenţa la impact a polimerilor / 64

4.11. Rezistenţa la oboseală a polimerilor / 65

4.12 Duritatea polimerilor / 66

5. PROPRIETĂŢILE TERMICE ALE MATERIALELOR POLIMERICE / 67

5.1. Capacitatea calorică / 67

5.2. Căldura specifică / 69

5.3. Dilatarea termică / 70

5.4.Conductivitatea termică / 71

Scanned with OKEN Scanner

6. PROPRIETĂȚILE ELECTRICE ALE MATERIALELOR POLIMERICE / 73

6.1. Principalele proprietăţi electrice ale polimerilor / 73

6.2. Proprietăţile semiconductoare ale polimerilor / 75

7. PROPRIETĂȚILE OPTICE ALE MATERIALELOR POLIMERICE / 76

7.1. Introducere / 76

7.2. Polarizabilitatea polimerilor / 76

7.3. Refracţia / 77

7.4. Reflexia / 78

7.5. Absorbţia / 80

7.6. Birefringenţa / 80

7.7. Polimeri optic activi / 81

8. SUMARUL PROPRIETĂȚILOR ESENȚIALE ALE MATERIALELOR POLIMERICE / 84

9. CARACTERIZAREA PRINCIPALELOR MATERIALE POLIMERICE / 88

9.1. Introducere / 88

9.2. Poliolefine / 89

9.2.1. Polietilena, PE / 89

9.2.2. Polietilena de joasă densitate, LDPE / 92

9.2.3. Polietilena lineară de joasă densitate, LLDPE / 94

Scanned with OKEN Scanner

9.2.4. Polietilena de mare densitate, HDPE / 96
9.2.5. Polipropilena, PP / 99
9.2.6. Polibutilena (poli-1-butena), PB / 103
9.2.7. Polistirenul, PS / 106
9.3. Polidiene / 111
9.3.1. Polibutadiena / 111
9.3.2. Stiren - butadiena / 113
9.3.3. Poliizoprenul / 116
9.4. Polimerii derivaţilor halogenaţi ai olefinelor şi dienelor / 119
9.4.1. Policlorura de vinil rigidă, RPVC / 119
9.4.2. Policlorura de vinil flexibilă, FPVC / 123
9.4.3. Poliviniliden-clorura, PVDC / 129
9.4.4. Poliviniliden-fluorura, PVDF / 133
9.4.5. Politetrafluoretilena, PTFE / 135
9.4.6. Polietilena clorurată, CPE / 139
9.4.7. Policloroprenul / 141
9.5. Polivinil alcooli şi polivinil acetaţi / 144
9.5.1. Polivinil-alcoolul, PVA / 144
9.5.2. Etilen-vinil acetatul, EVA / 146
9.6. Polieteri / 150
9.6.1. Polifenilenoxidul, PPO / 150
9.6.2. Polietersulfona, PES / 153
9.6.3. Polieteretercetona, PEEK / 156
9.7. Polimeri acrilici / 159
9.7.1. Polimeri ai acidului acrilic şi metacrilic, PA şi PMA / 159
9.7.2. Poliesteri ai acidului acrilic / 160
9.7.3. Polimetacrilatul de metil, PMMA / 161
9.7.4. Poliesteri acrilici 2- halo- sau 2- ciano- substituiţi / 168

Scanned with OKEN Scanner

9.8. Copolimeri acrilici / 170

9.8.1. Copolimer acrilonitril - butadienă, AB / 170

9.8.2. Copolimer stiren - acrilonitril, SAN / 171

9.8.3. Copolimer acrilonitril - butadienă - stiren, ABS / 174

9.9. Polimeri cu sulf în lanţ / 179

9.9.1. Polifenilen - sulfura, PPS / 179

9.9.2. Polifenilen - sulfona / 182

9.9.3. Polisulfona, PSO / 185

9.10. Policondensate . Poliesteri / 188

9.10.1. Polietilentereftalatul, PET / 188

9.10.2. Polibutilentereftalatul, PBT / 191

9.11. Policondensate. Poliamide / 194

9.11.1. Polihexametilen - adipamida / 194

9.12. Policarbonaţi / 199

9.13. Aminoplaste / 204

9.14. Fenoplaste (Răşini fenolice) / 210

9.15. Răşini epoxidice / 214

9.16. Poliamid -imida, PAI / 218

9.17. Poliuretani / 221

9.17.1. Poliuretani temoplastici lineari / 224

9.17.2. Poliuretani cu structură spaţială / 225

9.17.3. Poliuretani elastomeri / 227

9.18. Polisiloxani / 229

9.18.1. Preparare, clasificare, proprietăţi / 229

9.18.2. Elastomeri siliconici / 233

9.19. Polimeri de înaltă performanţă / 234

9.19.1. Polietilena cu masă moleculară ultra-înaltă / 234

9.19.2. Polimeri cristale lichide / 237

Scanned with OKEN Scanner

9.19.2.1. Structură şi clasificare / 237
9.19.2.2. Cristale lichide termotrope / 237
9.19.2.3. Cristale lichide liotrope / 239
9.19.2.4. Sinteza cristalelor lichide / 240
9.19.2.5. Proprietăţile cristalelor lichide / 241
9.19.2.6. Aplicaţiile cristalelor lichide / 244
9.19.3. Dendrimeri / 245
9.19.3.1. Metode de sinteză / 245
9.19.3.2. Proprietăţi / 250
9.19.3.3. Aplicaţii / 251

10. FORME SPECIALE DE UTILIZARE A MATERIALELOR POLIMERICE / 252

10.1. Materiale de acoperire / 252
10.2. Adezivi / 252
10.3. Filme / 253
10.4. Spume / 254

11. TEHNOLOGII DE OBŢINERE A MATERIALELOR POLIMERICE / 257

11.1. Introducere / 257
11.2. Polimerizarea şi copolimerizarea / 257
11.2.1. Polimerizarea înlănţuită (aditivă) / 257
11.2.2. Copolimerizarea radicalică / 260
11.2.3. Procedee de polimerizare în lanţ / 263
11.2.3.1. Polimerizarea în sisteme omogene / 264

Scanned with OKEN Scanner

11.2.3.2. Polimerizarea în sisteme heterogene / 264
11.3. Polimerizarea condensativă (policondensarea) / 267
11.3.1. Tipuri de reacţii de policondensare / 267
11.3.2. Procedee de policondensare / 270
11.3.2.1. Policondensarea în sistem omogen / 270
11.3.2.2. Policondensarea în sistem heterogen / 272
11.4. Transformări polimer - analoge / 273
11.5. Aditivarea polimerilor / 274
11.5.1. Filleri / 274
11.5.2. Plastefianţi / 274
11.5.3. Stabilizatori / 277
11.5.4. Coloranţi / 277
11.5.5. Ignifuganţi / 279

12. TEHNOLOGII DE PRELUCRARE A MATERIALELOR POLIMERICE / 280

12.1. Introducere / 280
12.2. Modelarea prin injecţie / 280
12.3. Extruderea / 282
12.4. Compresia şi presarea prin transfer / 283
12.5. Modelarea prin suflare / 284
12.6. Turnarea / 285
12.7. Prelucrarea elastomerilor / 285
12.7.1. Vulcanizarea / 287
12.7.2. Vălţuirea şi calandrarea / 289
12.8. Prelucrarea fibrelor / 290

BIBLIOGRAFIE / 291

Scanned with OKEN Scanner

1.

INTRODUCERE

Materialele polimerice reprezintă una din cele patru clase de materiale: metalice, ceramice, polimerice şi compozite. Există astăzi peste 60 de materiale polimerice diferite. Dacă la acestea adăugăm răşinile modificate cu diverşi aditivi, obţinem multe mii de materiale polimerice comerciale. Ele sunt foarte diverse: de la transparente la opace, de la cele care plutesc pe apă la cele care se scufundă, de la cele rezistente la acizi, la cele care se dizolvă în apă, de la flexibile la rigide, de la moi la foarte dure.

Categoria de materiale polimerice avansate are un succes de piaţă extraordinar, datorită proprietăţilor inginereşti de înaltă performanţă. Dacă pentru materialele metalice şi ceramice există o corelaţie directă între structura lor atomică şi proprietăţi, pentru materialele polimerice este esenţială corelaţia dintre structura moleculară şi proprietăţi. Sunt suficiente două exemple:

(a)- ***polimerii cristale lichide*** sunt alcătuiţi, chiar în stare topită, din macromolecule lungi, subţiri, neramificate şi orientate paralel cu direcţia de curgere a topiturii. Această orientare se menţine şi după ce materialul se solidifică, devenind astfel un termoplastic dur, rigid şi fragil, cu excelente proprietăţi electrice şi o bună rezistenţă chimică;

(b)- ***polietilena*** poate avea structuri moleculare diferite şi mase moleculare diferite. Rezultă materiale polimerice cu proprietăţi şi performanţe corespunzătoare acestor structuri moleculare:

- **LDPE**, polietilena de joasă densitate, care are catenele moleculare lungi şi puternic ramificate. Un echilibru foarte bun între proprietăţile mecanice şi cele optice corespunde acestei structuri moleculare;
- **LLDPE,** polietilena lineară de joasă densitate, are o structură lineară, cu catene lungi şi ramificaţii scurte, este un material termoplastic, dur şi tenace, cu proprietăţi performante, superioare polietilenei LDPE;
- **HDPE**, polietilena de înaltă densitate, are catene polimerice lungi, simple, fără ramificaţii. În comparaţie cu polietilenele precedente, HDPE are rigiditate mai mare şi stabilitate termică bună, pe un interval foarte larg de temperaturi, de la - 40°C la +316°C;
- **UHMW-PE**, polietilena de masă moleculară ultra-înaltă, este o polietilenă lineară, cu masa moleculară cuprinsă între 3 şi 6 milioane. Are o rezistenţă excepţional de ridicată la impact şi la abraziune.

Materialele polimerice, în marea lor diversitate, pot fi clasificate după numeroase criterii. O primă clasificare cuprinde două grupe:

Scanned with OKEN Scanner

- termoplastice;
- termoreactive.

Produsul finit din material termoplastic poate fi recuperat, topit din nou şi prelucrat printr-o tehnologie specifică, pentru a obţine din el un alt material. Produsul finit dintr-un material termoreactiv nu mai poate fi topit, adică din el nu se mai poate onţine un alt produs. Cu toate acestea, unele materiale (cum este poliuretanul) sunt disponibile atât ca termoplastice cât şi ca termoreactive.

Inovaţia în domeniul materialelor polimerice a condus la o nouă generaţie de materiale, numite materiale avansate, cu proprietăţi şi performanţe deosebite. Noi tehnologii de polimerizare corespund acestor materiale. Este cazul polimerizării la joasă presiune şi produsul nou, polietilena de mică densitate, cu proprietăţi deosebite (filme foarte subţiri care păstrează proprietăţile şi performanţele polimerului).

Desigur, în prezentul text, nu ne propunem o prezentare exhaustivă nici măcar a celor 60 de materiale polimerice nemodificate cu aditivi. Ne propunem o prezentare suficientă a circa 40 din aceste materiale, alese de noi, ca cele mai răspândite şi mai performante. Nu am construit şi nici nu am preluat o clasificare; aceste materiale se opun clasificărilor în afara celor mai generale. Aceasta ne-a obligat însă la tratarea fiecărui material polimeric, după schema de aur structură-proprietăţi-aplicaţii.

Scanned with OKEN Scanner

2.

CHIMIA GENERALĂ A MATERIALELOR POLIMERICE

2.1. MOLECULE CONSTITUITE DIN ATOMI DE CARBON ŞI DE HIDROGEN

Fiecare atom de hidrogen posedă un nucleu alcătuit dintr-un proton şi un neutron şi un orbital sferic "s" ocupat de un singur electron.Atomul de carbon posedă la rândul lui, în jurul nucleului, patru orbitali hibrizi "sp^3" care participă la formarea legăturilor covalente, fie între aceeaşi atomi, fie între atomi diferiţi. (Amintim că un orbital hibrid este un orbital adaptat cel mai bine la întrepătrundere maximă în vederea formării legăturii covalente).

Combinarea coaxială a orbitalului "s" al hidrogenului cu cei hibrizi "sp^3 " ai carbonului duce la formarea orbitalului molecular sau a legăturii covalente "σ".Tot legături covalente de tip σ se formează prin întrepătrunderea a doi orbitali hibrizi de la doi atomi de carbon diferiţi (Fig.2.1)

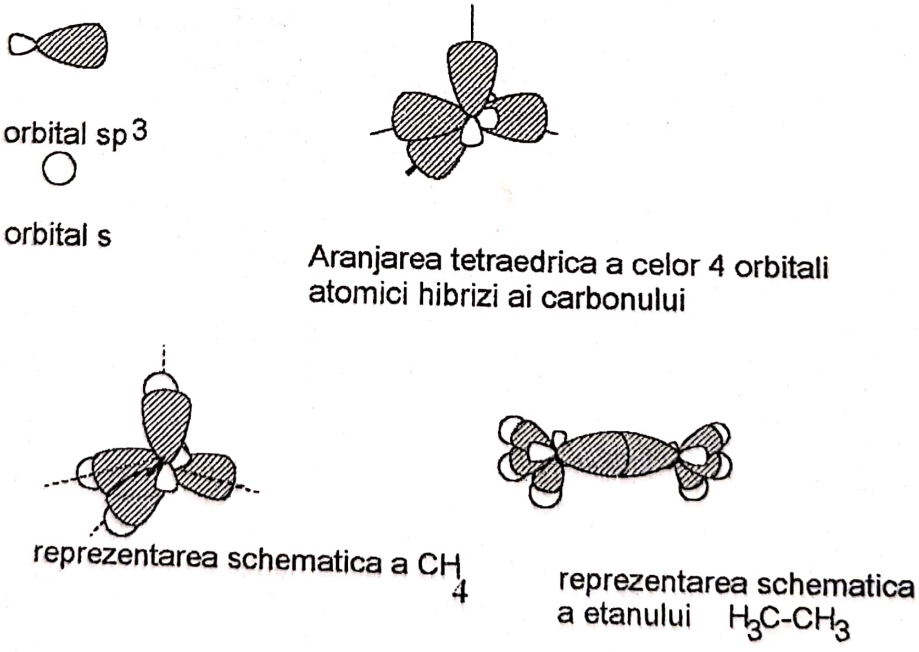
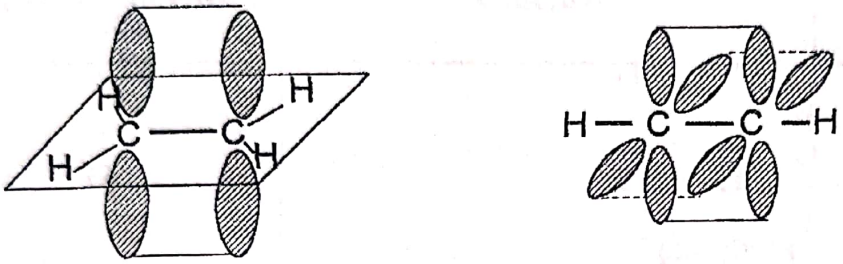


Fig.2. 1. Formarea legăturilor simple

În cazul în care doar trei orbitali hibrizi ai carbonului contribuie la formarea de legături σ, al patrulea rămânând nehibridizat, între cei doi atomi de carbon se vor forma şi legături mai slabe π, prin întrepătrunderea acestor orbitali plasaţi paralel unul faţă de altul. (Figura 2.2)



$CH_2 = CH_2$ $CH \equiv CH$

Fig.2.2 Formarea legăturilor duble şi triple între atomii de carbon

Acetilena este un exemplu de substanţă organică ce conţine o legătură triplă între atomii de carbon, cea de a patra legătură a fiecărui atom de carbon fiind dirijată spre câte un atom de hidrogen.

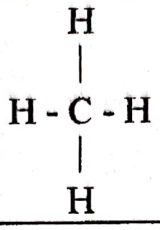
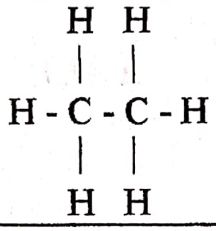
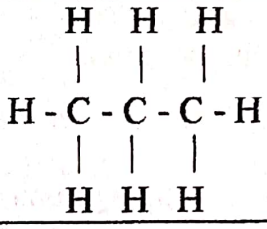
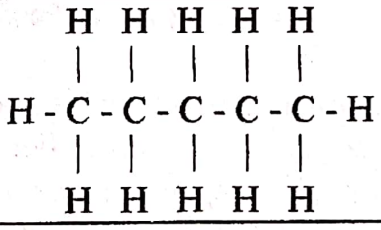
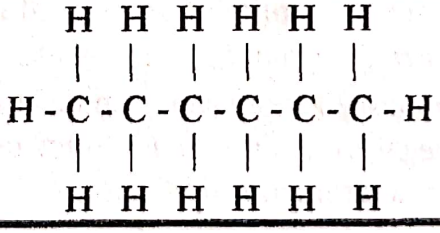
Moleculele ce posedă legături covalente duble sau triple sunt cunoscute sub denumirea de molecule ***nesaturate***, cu alte cuvinte, fiecare atom de carbon nu îşi satisface toate cele patru posibilităţi de legare cu atomi diferiţi. O legătură dublă între doi atomi de carbon va limita rotaţia liberă în jurul legăturii σ. Incercarea de a roti o grupare CH_2- în raport cu cealaltă, în molecula etilenei va duce la ruperea legăturii π, permiţând ***adiţia*** unui alt atom sau grup de atomi la molecula iniţială. La moleculele ***saturate***, toate legăturile fiind simple, nici un alt atom străin nu poate pătrunde în moleculă fără a înlătura un altul deja legat. Această înlocuire poartă denumirea de ***substituţie***.

Hidrocarburile saturate aparţin familiei parafinelor (alcanilor) şi pot fi reprezentate prin formula generală $C_nH_{(2n+2)}$.In Tabelul 2.1. sunt rezumate structura, formula chimică şi punctele de fierbere ale principalilor şase termeni.

Scanned with OKEN Scanner

Tabel 2.1.

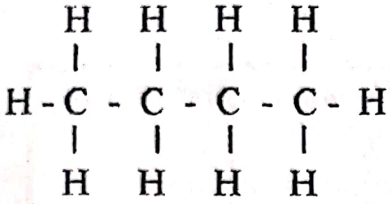
Formula chimică, structura moleculară şi temperaturile de fierbere pentru primii şase membri ai familiei parafinelor

Denumire	*Formula*	*Structura*	*Punct de fierbere* ^0C
Metan	CH_4		- 164
Etan	C_2H_6		-88,6
Propan	C_3H_8		-42,1
Pentan	C_5H_{12}		-42,1
Hexan	C_6H_{12}		- 0,5

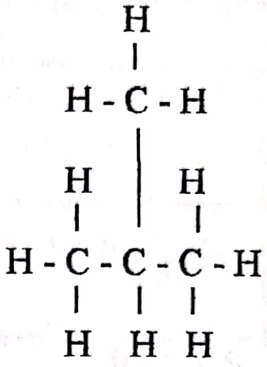
Legăturile covalente între atomii acestor molecule sunt puternice; totuşi între molecule mai există şi alte forţe de atracţie, mai slabe, legături de hidrogen şi forţe Van der Waals, care coboară punctele de fierbere ale termenilor inferiori ai seriei.

La hidrocarburile cu mai mult de trei atomi de carbon poate apărea fenomenul de ***izomerie*** .Două molecule care posedă acelaşi număr de atomi de carbon şi hidrogen, dar au aranjare diferită, pot prezenta o structură lineară şi una ramificată.Cele două structuri vor corespunde la două substanţe cu proprietăţi fizice diferite.De exemplu normal butanul (catena lineară) fierbe la -0,5^{0}C, în timp ce izobutanul (catena ramificată) are temperatura de fierbere -12,3^{0}C.

Scanned with OKEN Scanner

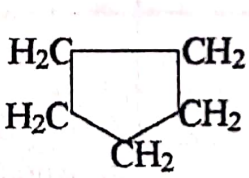


n - butan

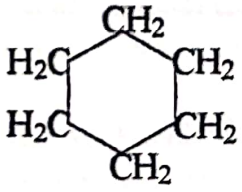


izo - butan

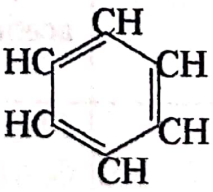
In afară de hidrocarburile saturate şi nesaturate, există molecule formate numai din atomi de carbon şi hidrogen, dar care posedă o structură ciclică. Cele mai stabile cicluri sunt cele de cinci şi de şase membri. Dacă legăturile dintre atomii de carbon ce constituie ciclul sunt simple, compuşii aparţin clasei de ***cicloalcani***, dacă legăturile simple alternează în ciclu cu legături duble, substanţele sunt denumite hidrocarburi ***aromatice***.



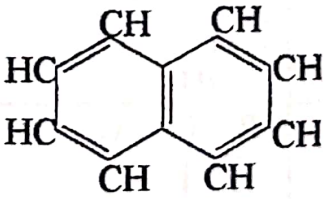
ciclopentan



ciclohexan



benzen



naftalen

La alcătuirea moleculelor organice mai pot contribui şi alţi atomi: halogenii, oxigenul, azotul, fosforul, siliciul sau sulful. Principalele clase de ***compuşi cu grupe funcţionale*** sunt trecute în tabelul 2.2. alături de ilustrarea structurii grupei funcţionale şi exemplificarea cu cel mai simplu membru al seriei.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 2.2.
Principalele clase de compuşi cu grupe funcţionale

Familia	*Funcţia caracteristică*	*Compus reprezentativ*
Halogenuri organice	R - X (X = F, Cl, Br, I)	CH_3 - Cl clorură de metilen
Alcooli **Alifatici**	R - OH, R = alifatic	CH_3 – OH alcool metilic
Fenoli	R - OH, R = aromatic	C_6H_5 – OH fenol
Eteri	R - O - R'	CH_3 - O - CH_3 dimetileter
Amine	R - NH_2, R = alifatic	CH_3 – NH_2 metilamina
	R - NH_2, R = aromatic	C_6H_5 – NH_2 anilina
Nitroderivaţi	R - NO_2, R = alifatic	CH_3 – NO_2 nitrometan
	R - NO_2, R = aromatic	C_6H_5 – NO_2 nitrobenzen
Aldehide	R–C(=O)–H	CH_3 – CHO aldehidă acetică
Acizi	R–C(=O)–OH	CH_3 – COOH acid acetic
Esteri	R–C(=O)–OR'	CH_3 - $COOCH_3$ acetat de metil
Amide	R–C(=O)–NH_2	CH_3 – $CONH_2$ acetamidă
Nitrili	R - C ≡ N	CH_3 - C ≡ N acrilonitril
Izocianaţi	R - N = C = O	CH_3 - N = C = O izocianat de metil

2.2. MOLECULE POLIMERE

S-a menţionat că o caracteristică importantă a moleculelor de polimer este dimensiunea lor uriaşă.Una din modalităţile de apreciere a acestei dimensiuni este ***masa moleculară***.In general, putem defini drept un compus macromolecular, o substanţă chimică organică sau anorganică, de provenienţă naturală sau obţinută prin sinteză, formată din molecule de dimensiuni foarte mari, a cărei masă moleculară depăşeşte 10.000.

Toţi compuşii macromoleculari respectă un principiu de constituire relativ simplu ce constă din repetarea de-a lungul lanţului a unei unităţi structurale fundamentale, denumită ***unitate structurală*** sau ***"mer"*** (termenul provine de la grecescul "meros" care înseamnă parte).

Un mer poate fi definit drept formaţiunea minimă de atomi ce se repetă periodic de-a lungul lanţului.

Dacă unitatea structurală ce se repetă este mereu aceeaşi, polimerul poartă denumirea de ***homopolimer***. Când există două sau mai multe unităţi structurale ce alternează,vom avea de a face cu un ***copolimer***. Există polimeri ce iau naştere prin policondensarea unor substanţe bifuncţionale diferite, unitatea structurală fiind de data aceasta rezultatul condensării a celor două unităţi structurale. Aceşti polimeri poartă de altfel denumirea de ***polimeri de policondensare***.

Dacă numărul de funcţiuni este mai mare de doi, se vor obţine ***polimeri tridimensionali*** cu structură de tip reţea.

Indicele ***"n"*** care intervine în toate formulele scrise reprezintă numărul de meri ce intră în compoziţia macromoleculei şi caracterizează ***gradul de polimerizare*** (GP)

$$GP = \frac{M}{m}$$

unde: M este masa moleculară
m este masa unităţii structurale

Pe parcursul sintezei compuşilor macromoleculari, la formarea unui lanţ nu contribuie întotdeuna acelaşi număr de meri; drept rezultat lungimea acestor lanţuri nu va fi niciodată egală. In mod obişnuit se specifică o medie moleculară statistică. Practic, ea se măsoară prin aprecierea comportării soluţiilor de polimeri (determinarea vâscozităţii, a presiunii osmotice, a difuziei luminii prin soluţii de polimer, etc.). În funcţie de metoda de determinare folosită, vor exista mai multe modalităţi de exprimare a valorii medii a masei moleculare.

Scanned with OKEN Scanner

Astfel, atunci când se urmăreşte numărul de macromolecule solvite, aportul diferitelor fracţii la valoarea medie a masei moleculare este şi el un procent numeric. Valoarea astfel obţinută este denumită ***masă moleculară medie numerică.***

$$\bar{M}_n = \sum x_i M_i$$

unde M_i = masa fracţiei "i"

x_i = fracţia ce conţine totalitatea lanţurilor de dimensiunea dată

În alte cazuri, proprietatea urmărită este volumul, respectiv greutatea diferitelor fracţii. In acest caz se exprimă o valoare medie ponderală sau ***masă moleculară gravimetrică***

$$\bar{M}_w = \sum w_i M_i$$

unde M_i = masa gravimetrică a fracţiei "i"

w_i = raportul între greutatea fracţiei "i" şi greutatea tuturor fracţiilor

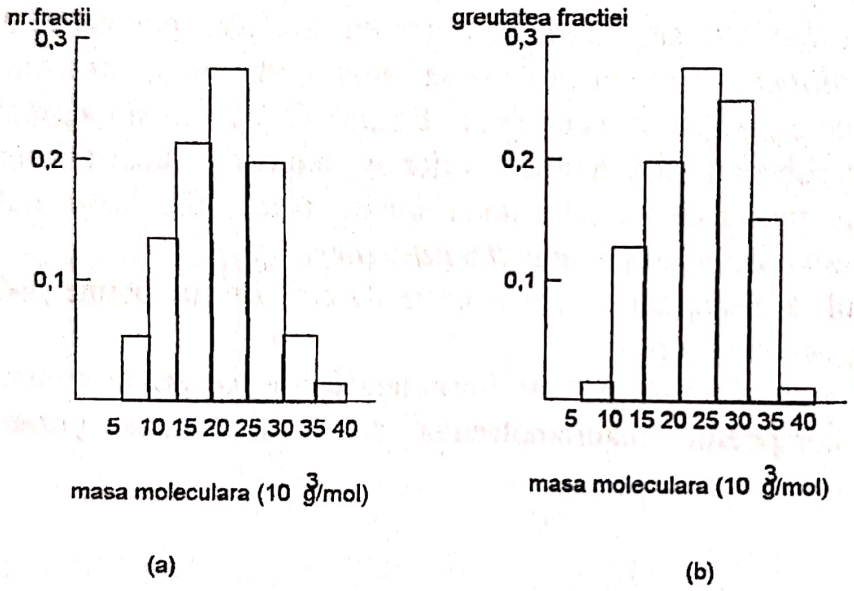


Fig.2.3. Distribuţiile ipotetice ale diferitelor dimensiuni ale moleculelor de polimer pe baza numărului (a) şi a greutăţii fracţiilor (b)

De obicei $\bar{M}_w > \bar{M}_n$ deoarece din punct de vedere al proprietăţilor însumate, un număr de molecule mari au acelaşi efect ca un număr de molecule mai mici, în timp ce fracţia ponderală a unei molecule mai mari este mai mare decât cea a unei molecule mici.

Raportul $\bar{M}_w / \bar{M}_n = I$ poartă denumirea de ***indice de polimolecularitate***. Cu cât I are valori mai mari, există posibilitatea ca numărul de molecule cu dimensiuni mari să fie mai mare.

Dimensiunea medie a lanţului polimer este exprimată prin gradul de polimerizare (GP). O serie de molecule stabile în care termenii diferă doar prin GP poartă numele de ***serie omologă***. Primul termen al unei serii omoloage va fi

monomerul, următorii, deşi conţin un număr mai mare de meri se vor numi ***oligomeri***. Termenul de ***polimer*** este rezervat domeniului superior la care GP depăşeşte 60 de meri. Fiind un raport între masa moleculară a polimerului şi masa unităţii structurale, va exista o exprimare a gradului de polimerizare numeric şi a gradului de polimerizare gravimetric.

$$GP_n = \frac{\bar{M}_n}{m} \qquad GP_w = \frac{\bar{M}_w}{m}$$

La copolimeri, unde există două sau mai multe unităţi diferite de meri, se va determina un grad de polimerizare mediu.

2.3. CONFORMATIA MACROMOLECULELOR

Prin conformaţia unei macromolecule se înţelege dispunerea geometrică a atomilor unui lanţ ce efectuază mişcări de rotaţie în jurul unei legături centrale.

Un lanţ ce posedă legături simple între atomi, permite rotaţii şi îndoiri în toate direcţiile, singura restricţie fiind unghiul de 109^0 ce trebuie păstrat în raport cu legătura dintre doi atomi de carbon alăturaţi. Astfel, dintr-un grup de trei atomi de carbon, cel de al treilea va avea posibilitatea să ocupe orice poziţie de pe baza unui con a cărui latură face un unghi de 109^0 cu legătura între primul şi al doilea atom. (Figura 2.4.a). Dacă atomii sunt aranjaţi ca în reprezentarea schematică 2.4.b, segmentul de lanţ va fi drept. Dacă îndoirea sau răsucirea este ca în schema 2.4.c, întreg lanţul va avea o formă asemănătoare cu imaginea din figura 2.5., prezentând o multitudine de îndoiri, răsuciri şi înnodări şi formând aşa numitul "lanţ liber compus".

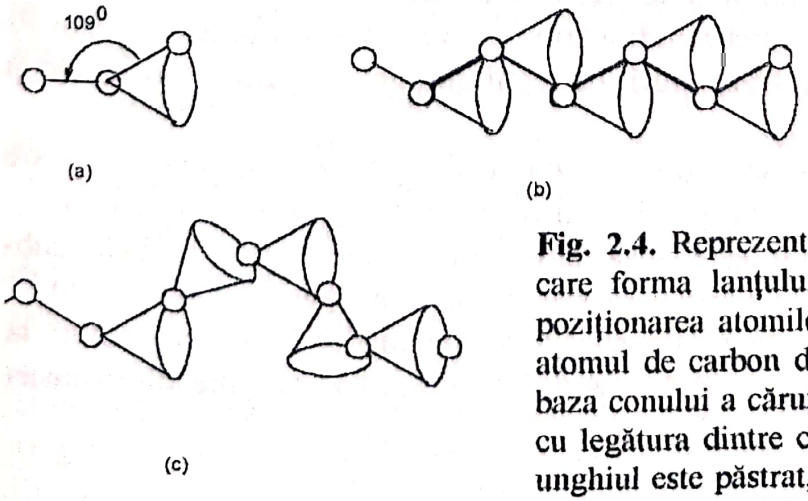


Fig. 2.4. Reprezentarea schematică a modului în care forma lanţului polimer este influenţată de poziţionarea atomilor de carbon. În imaginea (a) atomul de carbon din dreapta se poziţionează pe baza conului a cărui latură face un unghi de 109^0 cu legătura dintre ceilalţi doi atomi; în (b) şi (c) unghiul este păstrat, dar poziţia atomului pe baza conului este modificată.

Scanned with OKEN Scanner

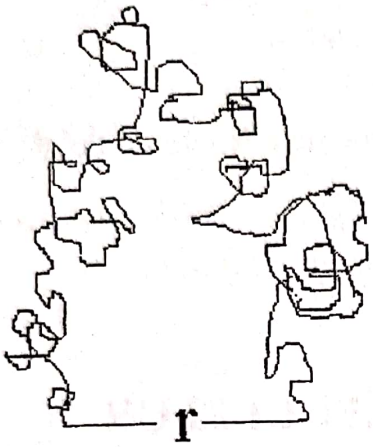


Fig. 2.5 Reprezentarea unei macromolecule rezultate prin rotaţii în jurul legăturilor

Pentru caracterizarea macrostării unui astfel de lanţ se alege de obicei distanţa ce uneşte cele două capete ale lanţului (r).

Alcătuirea polimerilor dintr-un mare număr de lanţuri de tipul prezentat mai sus duce la o întrepătrundere şi încâlcire neregulată a lanţurilor de molecule învecinate; acest fapt este direct legat de o serie de proprietăţi, cum ar fi elasticitatea unor materiale polimere.

De asemenea, unele proprietăţi mecanice sau termice ale materialelor polimere sunt dependente de posibilitatea de rotaţie a segmentelor lanţului sub acţiunea şocurilor mecanice sau a vibraţiilor termice. Flexibilitatea rotaţiei depinde de structura şi chimismul merilor.

Lanţurile cu duble legături incluse vor avea o rigiditate mai mare, ca şi catenele purtătoare de grupe substituiente voluminoase. Fenomenul de împiedicare a rotaţiei libere în lanţ poartă denumirea de ***împiedicare sterică***.

In cazul în care pe o catenă hidrocarbonată există substituienţi, modul de aranjare al acestora implică trei tipuri de configuraţie: atactică, izotactică şi sindiotactică.

Configuraţia ***atactică*** corespunde compuşilor macromoleculari la care substituienţii sunt dispuşi neregulat de-a lungul catenei principale (Figura 2.6 a).

Configuraţia ***izotactică*** este acea structură la care toate grupele substituiente sunt dispuse de aceeaşi parte în planul catenei principale (Figura 2.6. b).

Configuraţia ***sindiotactică*** este specifică compuşilor macromoleculari la care substituienţii sunt dispuşi alternativ când deasupra, când sub planului catenei principale (Figura 2.6. c).

Scanned with OKEN Scanner

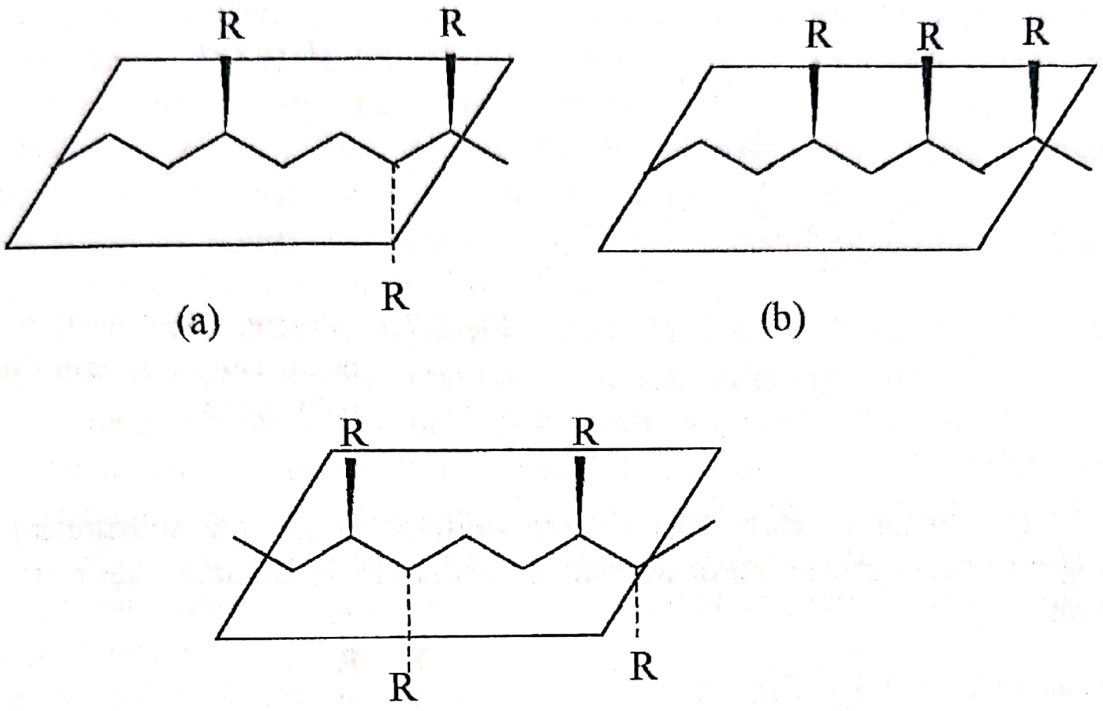


Fig. 2.6. Reprezentarea schematică a configuraţiilor atactice, izotactice şi sindiotactice

Aceste tipuri de configuraţii nu sunt exclusiv prezente într-un lanţ macromolecular. Ele sunt doar forme structurale predominante ce depind de condiţiile de sinteză.

Toate aceste forme structurale (configuraţii) fac parte din aşa numita ***izomerie sterică***.

Conversia unei configuraţii izotactice în sindiotactică nu este posibilă teoretic decât prin ruperea legăturii principale urmată de o rotaţie şi de refacerea legăturii.

La polimerii cu lanţuri hidrocarbonate în care există şi duble legături apare şi o altă formă de izomerie denumită ***izomerie geometrică*** care este legată de poziţia substituienţilor faţă de dubla legătură.

Atunci când ambii substituienţi sunt plasaţi în aceeaşi direcţie faţă de planul dublei legături, poziţia este denumită *-cis*. Un exemplu este poli(cis-izoprenul) sau cauciucul natural (Figura 2.7. a)

Poziţia - ***trans*** corespunde structurii cu doi substituienţi orientaţi de o parte şi de alta a planului dublei legături. Un exemplu este produsul denumit gutapercă (Figura 2.7. b)

Scanned with OKEN Scanner

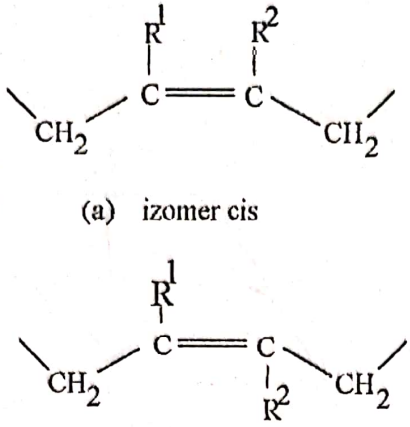
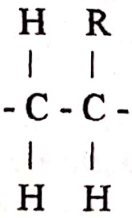
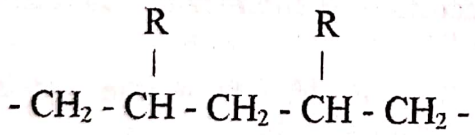


Fig. 2.7. Reprezentarea schematică a poziţiei cis (a) şi trans (b) la poliizopren

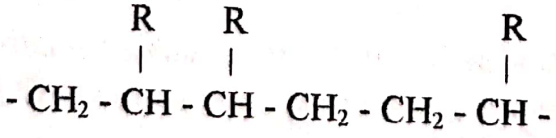
În situaţia în care "merul" este purtător şi a altor substituienţi decât hidrogenul, într-o catenă hidrocarbonată posibilităţile de înlănţuire ale merilor sunt diferite.

De exemplu dacă un mer are structura:  , înlănţuirea sa va duce la o configuraţie:

- *cap - coadă*



- *cap - cap*



Cel de al doilea mod de înlănţuire este mai rar la polimerii la care substituienţii R sunt identici şi au o structură polară (apar respingeri polare sau sterice atunci când substituienţii mai sunt şi voluminoşi).

2.4. STRUCTURA MOLECULARA A POLIMERILOR

Proprietăţile unui polimer nu depind numai de masa sa moleculară şi de configuraţia lanţului, ci şi de diferenţele structurale ale lanţurilor care, de cele mai multe ori, sunt legate de metoda de sinteză utilizată pentru produsul respectiv.

Polimerii lineari, filiformi sau monodimensionali, corespund înlănţuirii unităţilor structurale într-un singur lanţ flexibil şi lung ce poate fi asemănat cu un pachet de spaghete. Polietilena, policlorura de vinil, nylonul şi polifluorocarburile pot forma astfel de structuri (Figura 2.8. a)

Polimerii ramificaţi sunt acei polimeri la care pe lanţul principal sunt conectate ramuri laterale. Aceste ramuri laterale, ce sunt considerate că fac parte din catena principală a moleculei, rezultă prin reacţii secundare ce au loc în timpul sintezei polimerului. Posibilitatea de împachetare a lanţului este redusă prin formarea acestor ramificaţii, ceace are ca rezultat reducerea densităţii polimerului (Figura 2.8.b). In funcţie de metoda de sinteză folosită, polimerii care formează deobicei structuri lineare, pot rezulta şi cu un oarecare grad de ramificare (de exemplu polietilena).

Polimerii reticulaţi spaţial sunt acei polimeri care au lanţuri adiacente, lineare, unite prin lanţuri transverse legate covalent, aşa cum este prezentat în Figura 2.8. c. Reticularea se poate realiza fie în cursul sintezei, fie prin reacţii chimice ulterioare ce se execută în mod obişnuit la temperaturi înalte. Deseori această reticulare se realizează cu adaosuri de atomi sau molecule ce pot lega covalent lanţurile. Cele mai multe materiale elastice sunt reticulate prin această metodă cu sulf sau compuşi organici cu sulf, procedeul purtând denumirea de ***vulcanizare.***

Scanned with OKEN Scanner

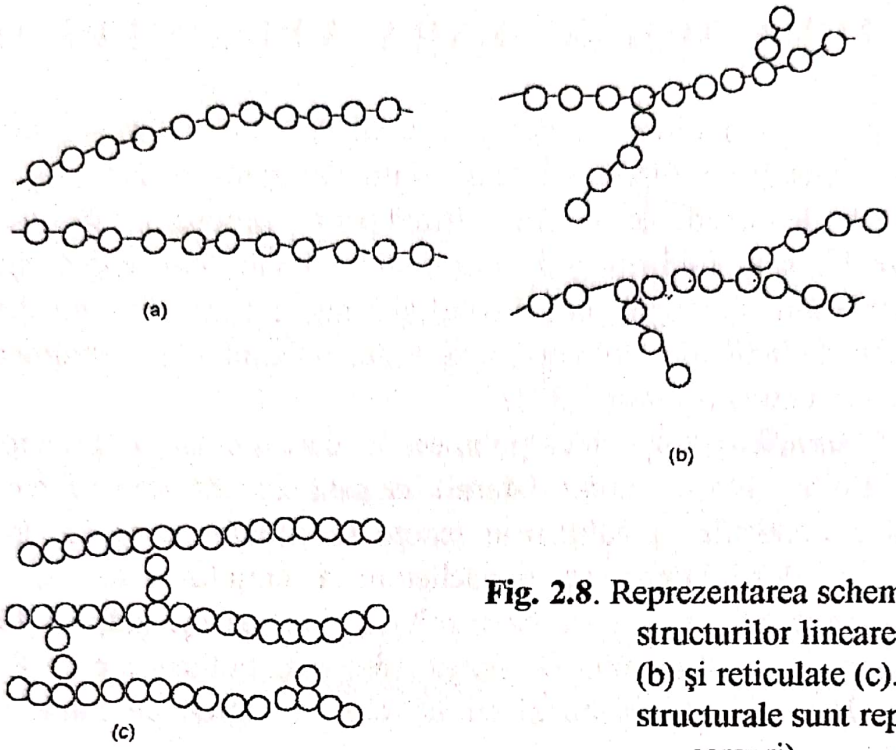


Fig. 2.8. Reprezentarea schematică a structurilor lineare (a), ramificate (b) şi reticulate (c). (Unităţile structurale sunt reprezentate prin cercuri)

Polimerii cu stuctură tridimensională (tip reţea) sunt acei polimeri la care catenele sunt legate chimic prin punţi constituite din meri sau alţi agenţi de legătură, formând o carcasă comună. Aceste molecule "gigant" seamănă ca orientare spaţială cu diamantul, neavând "capăt", iar legăturile covalente, puternice, dintre lanţuri împiedică separarea lanţurilor între ele.Aceşti compuşi sunt insolubili şi infuzibili (Figura 2.9.).

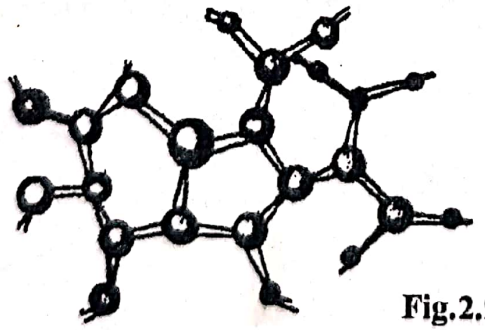


Fig.2.9. Aspectul unui polimer cu reţea tridimensională

Există şi polimeri ***reticulaţi intramolecular*** ale căror catene lineare sunt legate între ele covalent. Dintre cele mai cunoscute răşini cu astfel de structură se pot exemplifica fenoplastele (Figura 2.10.) şi răşinile ureoformaldehidice.

Scanned with OKEN Scanner

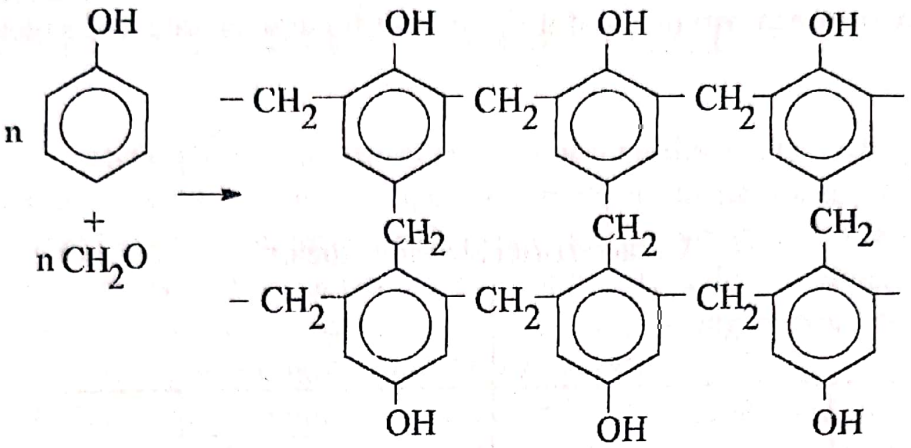
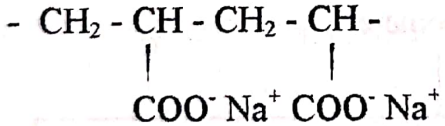


Fig. 2.10. Exemplificarea sintezei unei răşini rezolice

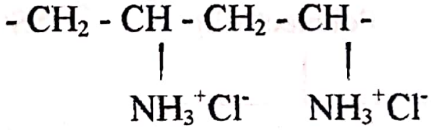
Numeroase macromolecule conţin pe schelet funcţii ionizabile pe care le pot disocia în soluţie formând anioni, cationi sau amfoliţi macromoleculari.

macroanion

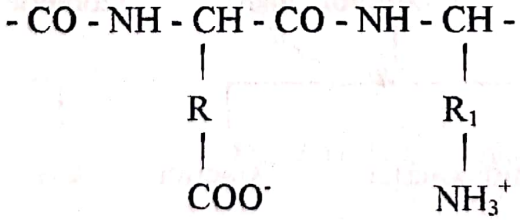


poliacrilat de sodiu

macrocation



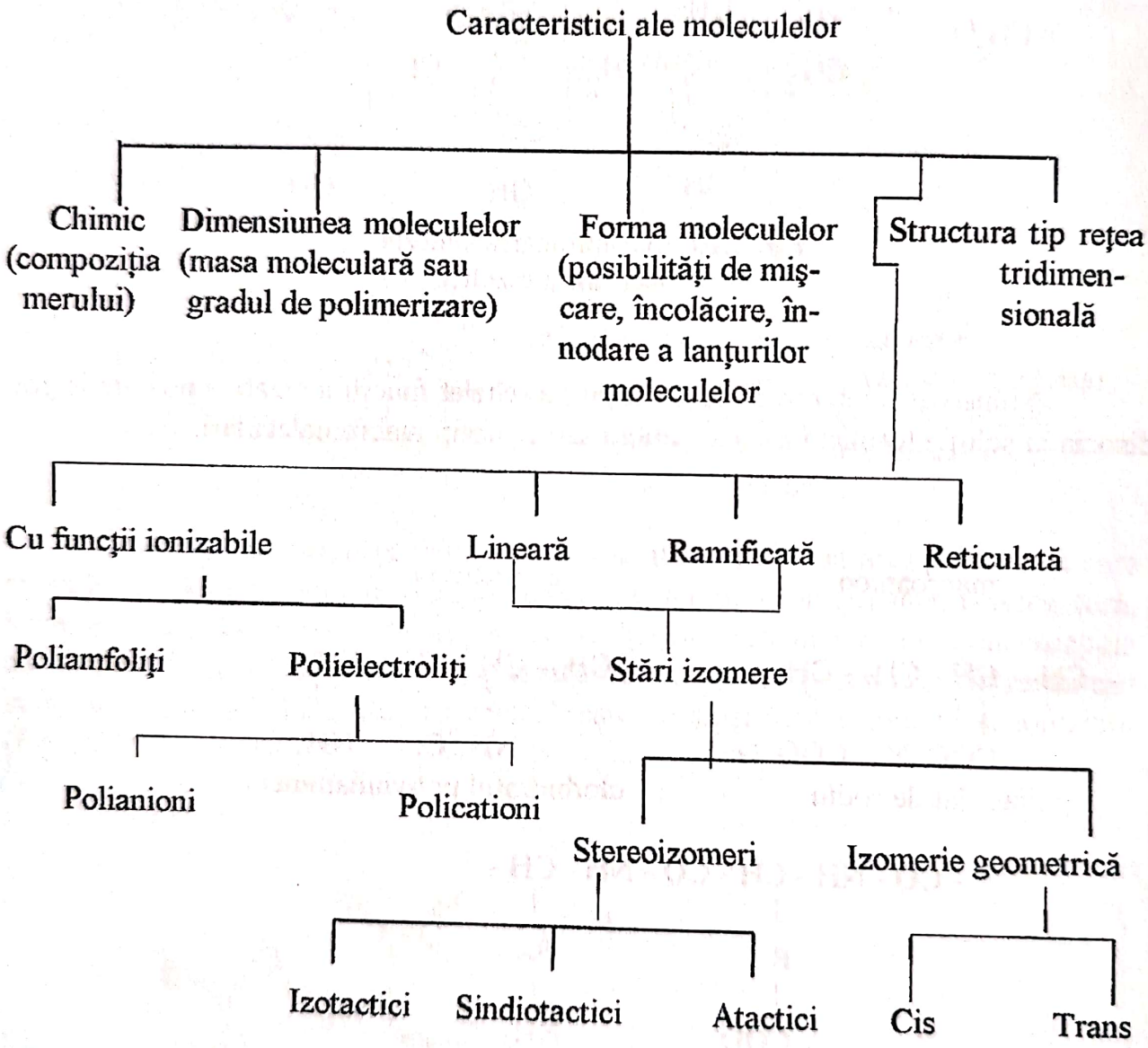
clorhidratul polivinilaminei



polipeptidă

Scanned with OKEN Scanner

Schema care urmează rezumă modul în care pot fi caracterizate moleculele de polimer:



Scanned with OKEN Scanner

2.5. STRUCTURA COPOLIMERILOR

Specialiştii din domeniul chimiei polimerilor sunt în căutare permanentă de noi materiale care să poată fi uşor de sintetizat, să fie ieftini şi să aibă proprietăţi îmbunătăţite faţă de polimerii deja existenţi. Una dintre variantele alese în atingerea acestui obiectiv a fost obţinerea de copolimeri, adică polimeri care să combine proprietăţile a două sau mai multe substanţe prin înglobarea (teoretic vorbind), în aceeaşi structură a mai multor unităţi structurale.

Dacă un copolimer este compus din două unităţi structurale notate schematic cu A şi B, distribuţia acestor unităţi în lanţ poate fi după cum se prezintă în figura 2.11.

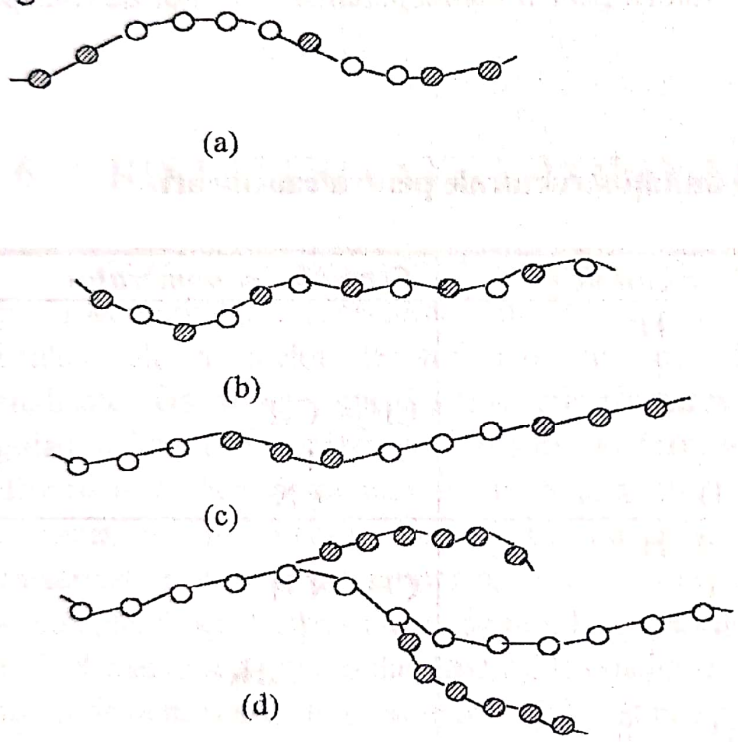


Fig. 2.11. Reprezentarea schematică a unui copolimer cu distribuţie neregulată (a), a unui copolimer alternant (b), a unui bloc-copolimer (c) şi a unui copolimer grefat (d); cele două tipuri de "meri" sunt reprezentate prin cercuri albe (A) şi cercuri haşurate (B)

În funcţie de procedeul de polimerizare şi de conţinutul relativ al merilor de diferite tipuri există şi diferite tipuri de aranjare secvenţială în lanţurile polimere.

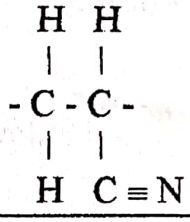
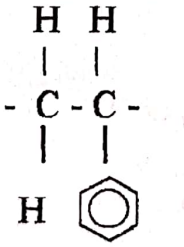
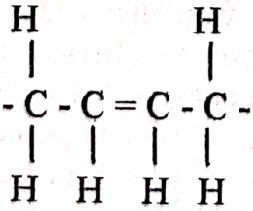
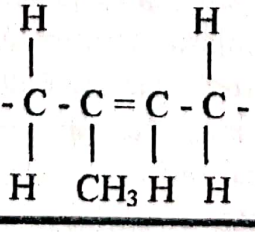
Atunci când cele două unităţi structurale sunt dispersate dezordonat de-a lungul lanţului polimer, avem de a face cu un ***copolimer cu distribuţie întâmplătoare*** ("random copolymer"). In cazul ***copolimerului alternant***, aşa cum sugerează şi denumirea, cele două unităţi structurale alternează regulat. ***Bloc-***

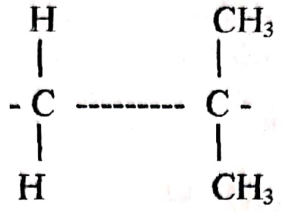
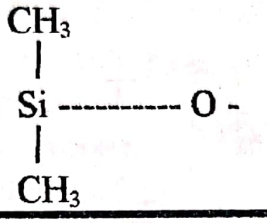
Scanned with OKEN Scanner

copolimerii au unitățile structurale grupate în blocuri A-A-A legate de blocuri B-B-B. Mai există şi structuri de copolimeri în care catena principală a macromoleculei este unitară, adică conține un singur fel de meri; pe această catenă se leagă ramuri laterale alcătuite exclusiv din cel de al doilea mer. Aceşti copolimeri sunt denumiți ***copolimeri grefați***.

Cauciucurile sintetice sunt de obicei copolimeri.Tabelul 2.3 rezumă structurile câtorva meri ce alcătuiesc aceşti copolimeri. De exemplu cauciucul stiren - butadienă (SBR) este un copolimer cu distribuție neregulată a celor doi meri (stirenul şi butadiena) şi constituie materia primă pentru confecționarea pneurilor de automobil. Cauciucul nitrilic (NBR), alt copolimer cu distribuție întâmplătoare, are drept meri acrilonitrilul şi butadiena. Acest copolimer înalt elastic rezistă bine la atacul solvenților organici, fiind folosit pentru confecționarea tuburilor de transport ale benzinei

Tabel 2. 3. Merii ce constituie unități structurale pentru cauciucuri.

Denumirea merului	*Structura chimică*	*Formula monomerului*
Acrilonitril		$CH_2 = CH$ | CN
Stiren		$CH_2 = CH$ | C_6H_5
Butadiena		$CH_2 = CH - CH = CH_2$
Cis - izopren		$CH_2 = C(CH_3) - CH = CH_2$

Izobutilenă		$CH_2 = C(CH_3)_2$
Dimetilsiloxan		HO - Si $(CH_3)_2$ - OH

2. 6. CRISTALINITATEA POLIMERILOR

Starea cristalină există şi la materialele polimere, deşi multă vreme acest fapt a fost ignorat sau considerat imposibil. In locul atomilor sau ionilor din reţelele cristaline ale metalelor se află molecule cu aranjamente atomice mult mai complicate. De aceea vom înţelege cristalinitatea polimerilor ca o împachetare regulată a lanţurilor moleculare capabile să formeze o înşiruire ordonată. Această ordonare este dictată de mai mulţi factori, dintre care menţionăm: respingerile electrostatice, împiedicările sterice, etc. La polimeri, structurile cristaline pot fi caracterizate prin parametrii unor aşa numite "celule elementare" cu structură mult mai complexă decât cristalele obişnuite. De exemplu, în figura 2.12 este prezentată celula elementară a unei polietilene înalt cristaline, în interdependenţă cu structura restului de lanţuri polimere. Această celulă elementară are o geometrie ortorombică.

Substanţele cu moleculă mică sunt în mod obişnuit fie total cristaline (asemănător solidelor), fie total amorfe (ca lichidele). Dimensiunea uriaşă şi complexitatea moleculelor de polimer au drept consecinţă o structură uneori parţial cristalină (sau semicristalină). Aceasta înseamnă că zone cristaline cu structură ordonată se vor afla dispersate prin restul de material amorf.

Gradul de cristalinitate al polimerilor poate varia de la valoarea 0, în cazul polimerilor total amorfi, la 95% în cazul polimerilor aproape total cristalini; prin contrast speciile metalice sunt întotdeauna total cristaline, în timp ce multe materiale ceramice sunt fie total cristaline, fie total amorfe. Polimerii semicristalini pot fi priviţi, într-un anumit senz, ca aliaje metalice cu două faze.

Scanned with OKEN Scanner

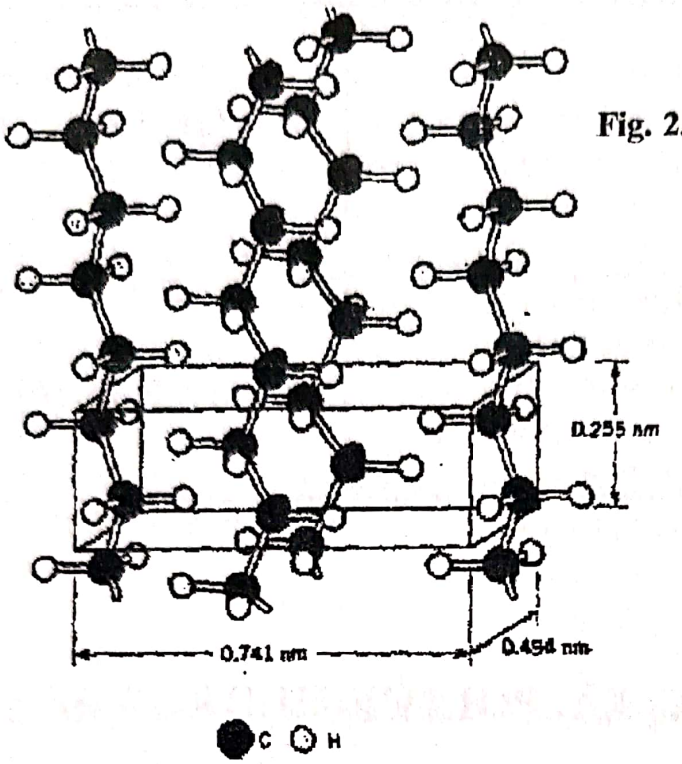


Fig. 2.12. Aranjarea lanţurilor de polimer în celula elementară a polietilenei

Densitatea unui polimer cristalin va fi mai mare decât a unuia amorf cu structură analogă şi masă moleculară egală, deoarece lanţurile macromoleculelor sunt mai strâns împachetate în zonele cristaline. Gradul de cristalinitate poate fi determinat prin măsurători de precizie a densităţii.

$$\text{Cristalinitate \%} = \frac{\rho_C (\rho_S - \rho_a)}{\rho_S (\rho_C - \rho_a)} \times 100$$

unde : ρ_S = densitatea speciei pentru care se determină cristalinitatea

ρ_a = densitatea polimerului total amorf

ρ_C = densitatea polimerului total cristalin

Atât ρ_a cât şi ρ_C sunt valori ce trebuie măsurate prin alte metode experimentale.

Gradul de cristalinitate al unui polimer depinde de viteza de răcire în timpul solidificării topiturii de polimer precum şi de conformaţia lanţului. In timpul cristalizării ce are loc în urma răcirii topiturii de polimer, lanţurile, până atunci risipite neregulat sau încâlcite în lichidul vâscos, pot lua o configuraţie regulată.

Pentru ca acest fapt să se petreacă, trebuie să treacă suficient timp pentru ca lanţurile de polimer să aibă timp să se deplaseze şi să se alinieze.

Structura chimică şi configuraţia lanţului influenţează de asemenea capacitatea polimerului de a cristaliza. Polimerii ai căror meri au o structură complexă (de exemplu poliizoprenul) au dificultăţi în a forma structuri cristaline. Pe de altă parte, cristalizarea nu este uşor de prevenit la polimerii cu structură simplă ca polietilena sau politetrafluoretilena, chiar atunci când se aplică viteze mari de răcire.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru polimerii lineari, cristalizarea se poate petrece uşor deoarece nu există virtual restricţii în alinierea lanţurilor. Orice ramificaţie a lanţului împiedică cristalizarea, astfel încât un polimer ramificat nu va fi niciodată înalt cristalin, iar o ramificare extinsă poate împiedica total cristalizarea. Polimerii tridimensionali sunt întotdeauna amorfi, în timp ce polimerii reticulaţi au câteva posibilităţi de a fi parţial cristalini. Referitor la clasificarea făcută stereoizomerilor, polimerii atactici cristalizează greu; polimerii izotactici şi sindiotactici pot cristaliza mult mai uşor din cauză că regularitatea geometrică a grupelor laterale facilitează procesul de dispunere alăturată a lanţurilor adiacente. Totuşi, dacă polimerii au grupe laterale voluminoase, tendinţa de formare a zonelor cristaline va fi redusă. La copolimeri, o aranjare neregulată a merilor implică o cristalinitate redusă. Probabilitate mai mare de a forma zone cristaline o au copolimerii bloc şi alternanţi; în schimb copolimerii grefaţi sunt întotdeauna amorfi.

În oarecare măsură, proprietăţile fizice ale polimerilor sunt influenţate de gradul de cristalinitate. Polimerii cristalini sunt în general mai duri şi mai rezistenţi la temperaturi ridicate precum şi la diverse alte solicitări. Unele proprietăţi mecanice, ca rezistenţa la tracţiune sau la şoc, modulul de elasticitate, etc. sunt direct influenţate de gradul de cristalinitate al polimerilor.

Scanned with OKEN Scanner

2.7. POLIMERI CRISTALINI

Mulţi ani s-a acceptat ideea că un polimer poate avea zone mici cristaline (denumite cristalite), cu o orientare regulată, care sunt incluse într-o matrice amorfă compusă din lanţuri orientate neregulat (Figura 2.13).

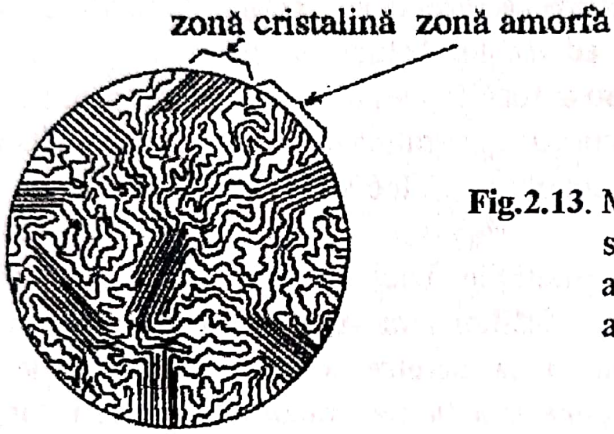


Fig.2.13. Modelul unui polimer semicristalin, care prezintă atât regiuni cristaline cât şi amorfe

În ultima vreme, cercetările au fost concentrate asupra creşterii de cristale polimere din soluţii diluate. Aceste cristale sunt modelate regulat, ca nişte plăcuţe sau lamele fine, de grosime aproximativ 10 -20 nm şi lungime de 10 nm. Frecvent, aceste lamele formează structuri cu mai multe straturi, aşa cum se vede monocristalul de polietilenă la microscopul electronic (Figura 2.14.).

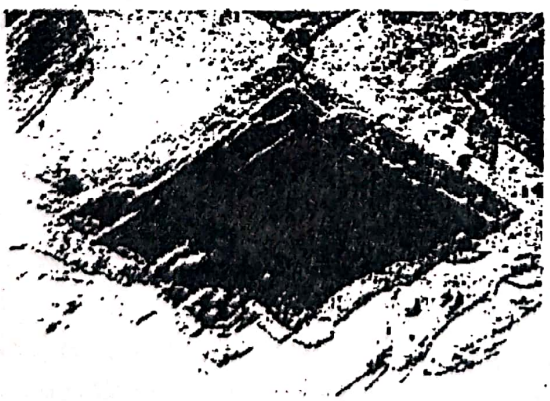


Fig. 2.14. Imaginea unui monocristal de polietilenă văzută la microscopul electronic

Scanned with OKEN Scanner

S-a teoretizat că lanţurile macromoleculare se împachetează prin cutare, aşa cum este reprezentat schematic în figura 2.15. Fiecare lamelă este alcătuită dintr-un număr de macromolecule. Trebuie subliniat însă faptul că lanţul este mult mai lung; în consecinţă între lamelele în care aranjarea "cutată" este ordonată, vor exista zone în care lanţul ia forme neregulate. In felul acesta, între două zone lamelare alăturate va exista o zonă amorfă de grosime ce variază funcţie de tipul polimerului.

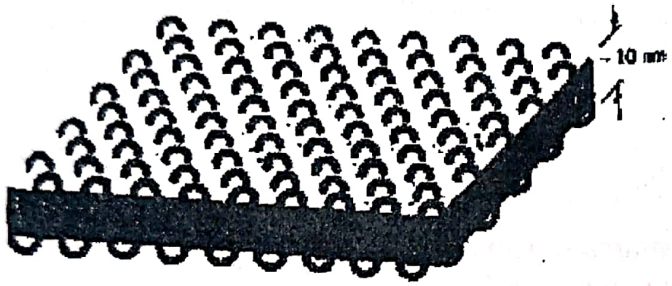


Fig. 2.15. Structura unei lamele cu lanţ pliat dintr-o cristalită de polimer

Mulţi polimeri sintetizaţi prin polimerizare în masă pot cristaliza din topitură sub formă de sferulite. Fiecare sferulită poate creşte şi ajunge la dimensiunea unei sfere.

O sferulită constă dintr-un agregat de lamele împachetate prin cutare, cu dimensiune de aproximativ 10 nm grosime, dispuse radial de la centru spre periferie. In imaginile obţinute la microscopul electronic, aceste lamele apar ca nişte linii albe. Detaliile structurale ale unei sferulite sunt prezentate în figura 2.16; se pot vedea lanţurile individuale pliate care alcătuiesc lamelele, separate de material amorf. Moleculele lanţurilor de legătură care constituie "liantul" între două lamele alăturate traversează acest material amorf.

Odată cu apropierea de final a procesului de formare a sferulitelor, extremităţile lor încep să se lovească una de alta, formând mai multe sau mai puţine delimitări planare. Aceste delimitări (graniţe) sunt evidenţiate în figura 2.17, realizată la microscop polarizant.

Scanned with OKEN Scanner

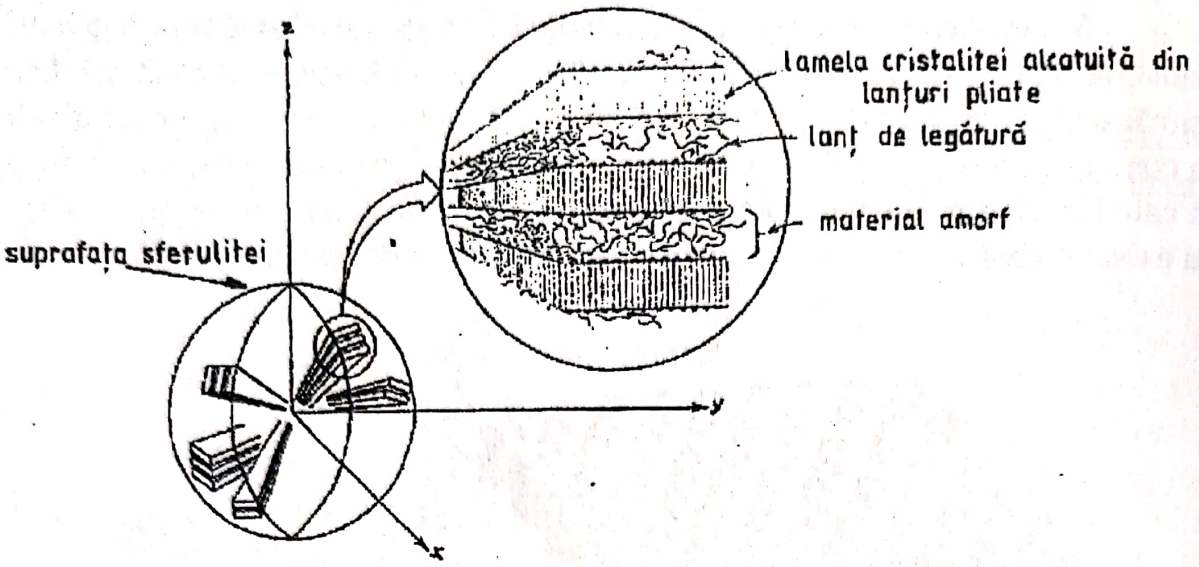


Fig. 2.16. Reprezentarea schematică a structurii detailate a unei sferulite

Aspectul caracteristic de "cruce Malteză" apare în interiorul fiecărei sferulite.

Sferulitele sunt considerate a fi analogii polimeri ai granulelor de metale sau materialele ceramice policristaline, cu diferența că fiecare sferulită este compusă din mai multe lamele și ceva material amorf interstițial.

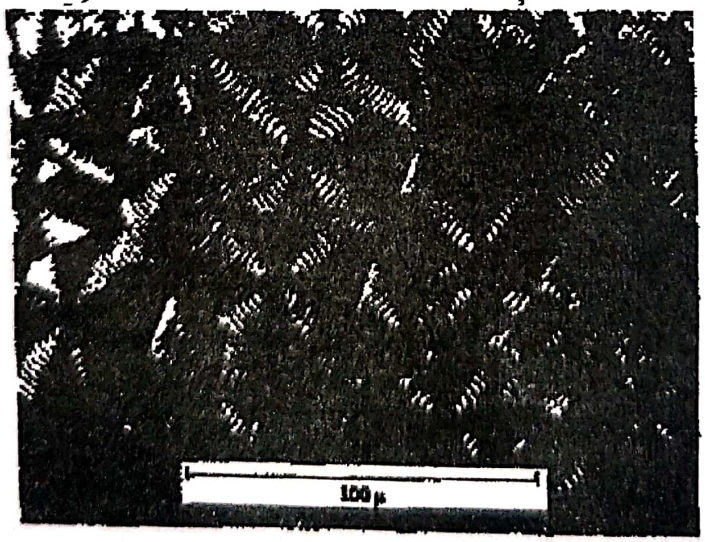


Fig. 2.17. Fotomicroradiografia unei sferulite în structura polietilenei

Scanned with OKEN Scanner

Polietilena, polipropilena, policlorura de vinil, politetrafluoretilena şi nylonul sunt câteva exemple de polimeri ce formează structuri sferulitice la cristalizarea din topitură.

Dintre polimerii naturali, celuloza prezintă un procent ridicat de cristalinitate ce variază de la o specie de celuloză la alta.

Cristalinitatea unui polimer este afectată de gradul de ramificare al catenelor, de mărimea şi distribuţia maselor moleculare, de condiţiile de temperatură la care se produce cristalizarea sau de aplicarea unei presiuni puternice (astfel o răcire bruscă a topiturii descreşte gradul de cristalinitate în timp ce aplicarea unei presiuni îl creşte).

Există mai multe metode prin care se poate determina cristalinitatea unui polimer: măsurători de densitate şi volum specific, difracţie cu raze X, spectroscopie în infraroşu şi de rezonanţă magnetică nucleară, metode calorimetrice sau metode de destrucţie chimică.

Scanned with OKEN Scanner

3.

CRISTALIZAREA, TOPIREA ŞI TRANZIŢIA STICLOASĂ A MATERIALELOR POLIMERICE

3.1. CRISTALIZAREA POLIMERILOR

Multe dintre proprietăţile fizice ale compuşilor macromoleculari sunt determinate de natura stării cristaline sau amorfe, de raportul fazelor cristaline şi amorfe în acelaşi polimer, precum şi de trecerile unui polimer dintr-o stare în alta.

Trecerea (tranziţia) unui polimer dintr-o stare fizică în alta este dictată de o serie de factori precum temperatura, solicitările externe, timpul şi viteza cu care se realizează experimentul. Faţă de substanţele cu moleculă mică, care pot suferi două tipuri de transformări de fază, polimerii prezintă tranziţii termice ce se pot asocia doar parţial acestor categorii de transformări.

Astfel, numai polimerii cristalini pot prezenta tranziţii de fază de ordinul I, însoţite de o discontinuitate a funcţiilor termodinamice (entropie, entalpie, volum specific) la punctul de tranziţie şi de un salt brusc a derivatelor acestor funcţii în raport cu temperatura, spre infinit.

Polimerilor amorfi li se asociază în schimb tranziţii cu caracter difuz, ce pot fi asemănate doar în oarecare măsură cu cele de ordinul II. Funcţiile termodinamice se modifică monoton, iar derivatele lor în raport cu temperatura prezintă discontinuităţi la punctul de tranziţie.

Un polimer va cristaliza atunci când, prin răcire a unei topituri cu structură întâmplătoare se formează o structură solidă, ordonată.

Dacă prin răcire se păstrează în materialul solid structura dezordonată (întâmplătoare), caracteristică lichidelor, fenomenul se va numi tranziţie sticloasă şi este caracteristic polimerilor amorfi.

Cristalizarea unui polimer topit are loc, ca şi la metale, prin apariţia unor germeni de cristalizare şi prin creşterea lor. Astfel, la temperatura de topire, în zone mici ale reţelei de macromolecule neregulate apar aliniamente ordonate, instabile la vibraţiile termice. Etapa următoare este aceea de avansare a cristalizării, ce corespunde creşterii germenilor într-o ordine continuă, în aliniament cu segmentele lanţului macromolecular vecin. In această etapă lanţul pliat creşte în lăţime sau sferulitei i se măreşte raza.

Cuantumul fracţiei cristalizate depinde, din punct de vedere cinetic, de timp, la o temperatură dată. La polipropilenă, un astfel de grafic al fracţiei cristalizate în timp la diferite temperaturi este redat în figura 3.1.

Scanned with OKEN Scanner

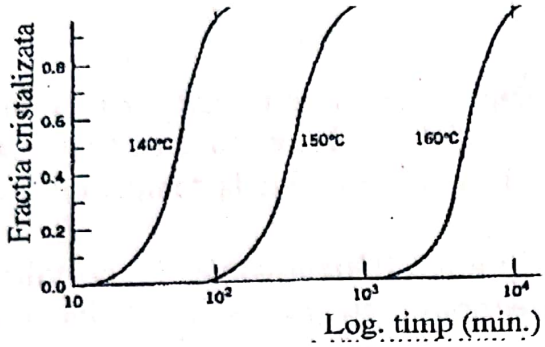


Fig.3.1. Mărimea fracţiei cristalizate în funcţie de timp pentru un polimer, la trei temperaturi diferite.

Viteza de cristalizare este determinată de doi factori cinetici: viteza de apariţie a germenilor şi viteza de creştere a cristalelor. Prima componentă scade cu creşterea temperaturii, întrucât mişcarea termică influenţează regularitatea reţelei. Cea de a doua este însă favorizată de creşterea temperaturii, aşezarea regulată a segmentelor de lanţ fiind condiţionată de deplasarea acestor segmente. Acest dublu efect al temperaturii asupra vitezei de cristalizare face ca să existe o "zonă optimă de cristalizare" în intervalul de temperatură situat sub temperatura de topire şi deasupra temperaturii de tranziţie sticloasă. (Figura 3.2.)

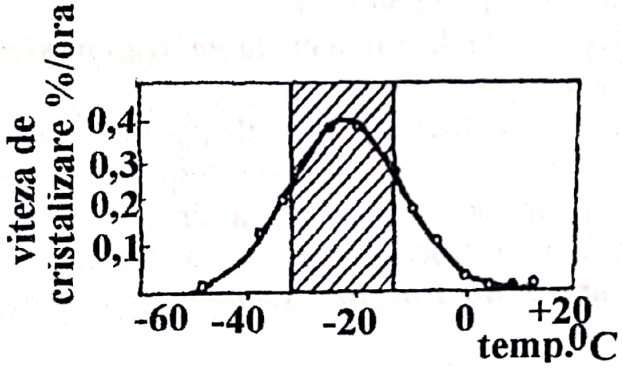


Fig. 3.2. Reprezentarea zonei optime de cristalizare la cauciucul natural

Matematic, dependenţa fracţiei cristalizate de timp se poate exprima prin ecuaţia lui Avrami:

$$y = 1 - \exp(-kt^n)$$

unde:

y = fracţia cristalizată
k, n, = constante independente de timp

În ceea ce priveşte viteza de cristalizare, s-a convenit ca ea să fie exprimată prin inversul timpului necesar realizării a 50% din cristalizarea maximă posibilă.

Scanned with OKEN Scanner

3. 2. TOPIREA.

Topirea unui polimer este în mod evident procesul de transformare a unui material solid, cu o structură ordonată, într-un lichid vâscos cu structură înalt neregulată. Acest fenomen are loc prin încălzirea materialului la temperatura de topire.

Din cauza structurii macromoleculare şi a morfologiei lamelar - cristaline, topirea polimerilor are câteva trăsături ce diferenţiază acest proces de cel similar al metalelor sau ceramicilor şi anume:

- topirea polimerilor nu are loc la un punct fix ci într-un ***interval*** de temperatură.
- comportarea topiturii depinde de ***modul*** în care polimerul a cristalizat, în particular de temperatura la care s-a produs cristalizarea. De exemplu grosimea unei lamele de polimer cristalizat depinde de temperatura la care s-a efectuat cristalizarea; cu cât lamela va fi mai voluminoasă, cu atât temperatura de topire va fi mai înaltă.
- comportarea topiturii este funcţie şi de ***viteza*** de încălzire; creşterea acesteia va duce la o temperatură de topire mai înaltă.
- temperatura de topire este determinată de ***natura chimică*** a catenelor tactice, aşa cum se va vedea mai departe.

În cazul în care, la răcirea unei topituri, lanţurile polimere nu sunt capabile să se rearanjeze într-o structură ordonată, are loc o creştere a vâscozităţii, urmată de transformarea treptată într-un material cauciucos şi în final într-un solid sticlos - amorf. Temperatura la care polimerul trece din starea cauciucoasă în cea solidă poartă denumirea de ***temperatură de tranziţie sticloasă*** sau ***temperatură de vitrifiere.***

Sunt cazuri în care topitura unui polimer cristalizabil este răcită brusc şi timpul necesar aranjării ordonate a macromoleculelor este insuficient; polimerul va rămâne în acest caz în stare sticloasă.

Atât temperatura de topire cât şi cea de tranziţie sticloasă sunt parametri importanţi în stabilirea procedeelor de sinteză şi prelucrare ale polimerilor cât şi a limitelor de aplicaţie ale acestora.

La topirea unui polimer se constată o modificare a volumului specific, indicelui de refracţie, constantei dielectrice sau a căldurii specifice, coeficientului de dilatare sau compresibilitate. Aceste dependenţe oferă metode comode de determinare a temperaturilor de topire sau vitrifiere, respectiv a calităţii de polimer cristalin, semicristalin sau amorf.

Urmărind de exemplu, graficul dependenţei volumului specific al unui polimer de temperatura de răcire a topiturii sale (figura 3.3) se poate diferenţia net un polimer cristalin de unul semicristalin, respectiv de unul amorf.

Scanned with OKEN Scanner

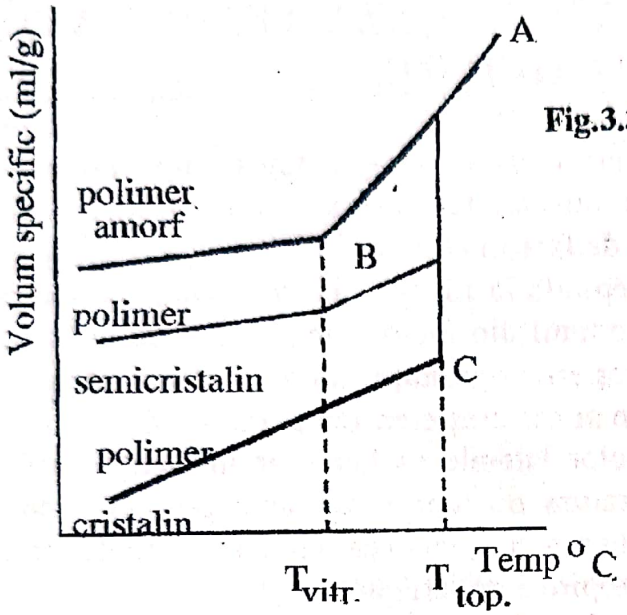


Fig.3.3. Dependenţa volumului specific de temperatură la răcirea unei topituri de polimer total amorf (A), semicristalin (B) şi cristalin (C)

Polimerul cristalin prezintă o creştere proporţională a volumului specific cu temperatura până la temperatura de topire (T_t), după care apare un salt brusc a valorii volumului; în cazul polimerilor amorfi creşterea volumului cu temperatura este continuă până la temperatura de vitrifiere, după care se produce doar o uşoară creştere a pantei curbei, între temperatura de vitrifiere şi cea de topire. Variaţia volumului polimerilor semicristalini cu temperatura se înscrie pe un grafic intermediar celor două cazuri anterioare.

Scanned with OKEN Scanner

3.3. FACTORII CARE INFLUENȚEAZĂ TEMPERATURA DE TOPIRE ŞI CEA DE VITRIFIERE.

Temperatura de topire este influențată de capacitatea lanțurilor polimere de a se rearanja dintr-o stare ordonată într-una dezordonată. Această capacitate este direct legată de structura moleculei şi de factori chimici.

- ***Rigiditatea lanțului*** care depinde la rândul său de gradul de libertate a rotației în jurul legăturilor în lanț este unul din factorii importanți ce influențează temperatura de topire. In cazul creşterii rigidității lanțului prin introducerea dublelor legături sau a ciclurilor aromatice, creşterea temperaturii de topire va fi evidentă. Tipul şi dimensiunea grupelor laterale în lanț vor influența gradul de flexibilitate a catenei şi deci temperatura de topire. De exemplu polipropilena, posesoare de grupe metilenice mai voluminoase, va avea o temperatură de topire de 175^0C față de 115^0C, temperatura de topire a polietilenei.

Prezența grupelor polare (Cl, OH, NH_2), chiar dacă nu au un volum foarte mare, pot produce forțe intermoleculare (legături de hidrogen, de exemplu) ce crează agregate regulate şi stabile, pentru a căror distrugere sunt necesare energii cinetice mari, respectiv temperaturi înalte.

- ***Masa moleculară.***

La mase moleculare nu prea mari se constată o dependență a temperaturii de topire de lungimea lanțului polimer.Dar aşa cum s-a menționat, topirea unui polimer are loc într-un interval de temperatură, fapt datorat alcătuirii polimerului din lanțuri de diferite lungimi (polidispersiei polimerului). Fiecărui lanț îi va corespunde o anumită temperatură de topire, iar global polimerul se va topi într-un interval de ordinul câtorva grade Celsius.

- ***Gradul de ramificare*** al unui polimer, constituind un factor de neregulă în ordonarea catenei, va coborî temperatura de topire. De exemplu, polietilena de înaltă densitate, polimer predominant linear, se va topi la 137^0C față de polietilena de joasă densitate, care având unele ramificații, se topeşte la numai 115^0C.

Temperatura de tranziție sticloasă depinde şi ea de caracteristicile moleculare care afectează rigiditatea lanțului polimer. Astfel, flexibilitatea lanțului este diminuată şi temperatura de tranziție sticloasă creşte atunci când:

- sunt prezente ***grupe laterale voluminoase***
- sunt prezente ***grupări sau atomi polari***
- există în lanț ***legături multiple*** sau ***cicluri aromatice.***

Aşa cum rezultă şi din datele tabelului 3.1., factorii care influențează temperatura de topire şi cea de tranziție sticloasă sunt asemănători.

Scanned with OKEN Scanner

Tabel 3.1.
Temperaturi de topire şi temperaturi de tranziţie sticloasă la câţiva polimeri

Polimer	Temp.vitrifiere	Temp. de topire
Polietilenă de joasă densitate	- 110	115
Polietilenă de înaltă densitate	-90	137
Politetrafluroetilena	-97	327
Polipropilena	-18	175
Policlorura de vinil	87	212
Polietilentereftalatul	69	265
Nylon 6,6	57	265
Polistirenul	100	240

- Creşterea ***masei moleculare*** tinde şi ea să crească temperatura de tranziţie sticloasă.

- Deşi ***gradul de ramificare*** ar trebui să reducă temperatura de tranziţie sticloasă, se constată că la o densitate înaltă de ramificare, temperatura de vitrifiere creşte. La fel se întâmplă şi cu polimerii amorfi reticulaţi, în cazul unei înalte densităţi de reticulare, mişcarea moleculară fiind virtual interzisă, experimental nu se poate defini o temperatură de tranziţie sticloasă.

În tehnologia prelucrării polimerilor se întâlnesc şi mărimi ce privesc tranziţii termice în cadrul aceleiaşi faze. Astfel parametrul ***temperatură de înmuiere*** corespunde momentului termic la care deformabilitatea polimerului creşte mult.

Temperatura de curgere marchează trecerea polimerului din starea înalt elastică în cea de curgere vâscoasă. Ea variază crescător cu masa moleculară, în timp ce temperatura de vitrifiere rămâne constantă.

Temperatura de degradare termică este acea temperatură la care polimerul începe să se descompună sub influenţa căldurii. Valoarea acestei temperaturi depinde de:

- structura polimerului
- gradul de ramificare
- gradul de polimerizare
- durata solicitării termice
- mediul în care se produce încălzirea (aer sau atmosferă inertă)

Scanned with OKEN Scanner

4.

PROPRIETĂȚILE MECANICE ALE MATERIALELOR POLIMERICE

4. 1. DEFINIȚII

În studierea proprietăţilor mecanice ale polimerilor se folosesc, ca şi în studiul comportării metalelor, aceeaşi parametri, ca de exemplu: deformaţia, tensiunea, modulul de elasticitate, rezistenţa la tracţiune sau şoc, rezistenţa la rupere, etc.

Deformaţia reprezintă variaţia formei corpului sub acţiunea unei forţe ce acţionează asupra suprafeţei acestuia.

Forţa ce acţionează pe unitatea de suprafaţă a unui corp, modificându-i forma, poartă denumirea de ***tensiune de deformaţie***.

Diagrama ce reprezintă dependenţa deformaţiei de tensiunea deformatoare ilustrează comportamentul mecanic al diferitelor tipuri de polimeri. In figura 4.1. sunt prezentate trei astfel de diagrame pentru trei tipuri de polimeri: fragili sau casanţi, plastici şi înalt elastici. Curba 1 este caracteristică polimerilor casanţi. Ei suferă o deformaţie totală la aplicarea unei tensiuni de deformaţie. Curba 2 caracterizează acei polimeri care prezintă iniţial un comportament elastic, evidenţiat printr-o relativă proporţionalitate între tensiune şi deformaţie; după ce tensiunea depăşeşte o anumită valoare, materialul pierde din rezistenţă, se înmoaie şi intră în zona deformaţiilor plastice. Acest tip de polimer nu mai revine la forma iniţială după încetarea aplicării tensiunii de deformaţie. Deformaţia plastică mai este denumită şi curgere iar punctul de inflexiune (T_{cu}) între zona elastică şi cea plastică este denumit "***limită de curgere***"

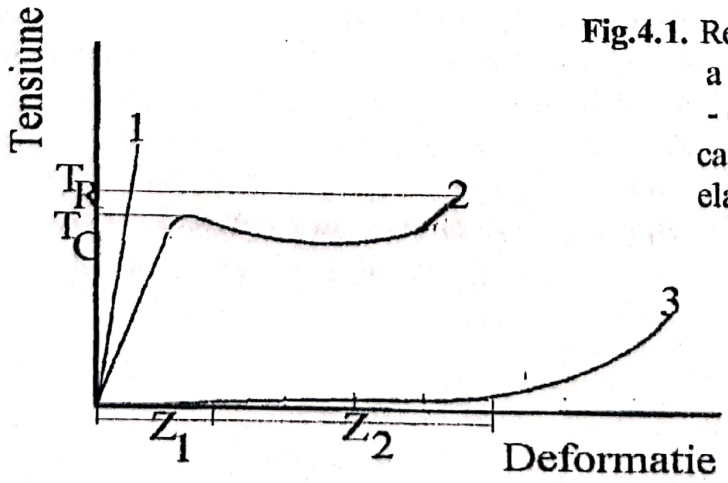


Fig.4.1. Reprezentarea schematică a diagramei tensiune - deformaţie pentru polimeri casanţi (1), plastici (2) şi înalt elastici (3)

Scanned with OKEN Scanner

Punctul terminus T_R reprezintă tensiunea aplicată pentru producerea ruperii polimerului. In funcţie de structura polimerului T_R poate fi situat peste sau sub limita de curgere. In fine, curba 3 reprezintă comportamentul polimerilor înalt elastici supuşi unei tensiuni de deformaţie. Porţiunea de proporţionalitate între tensiune şi deformaţie este mică (Z_1); în zona următoare (Z_2) schimbărilor mici de tensiune le corespund creşteri însemnate ale deformaţiei. După punctul de inflexiune panta curbei creşte, indicând valori mai mici ale deformaţiei la creşteri din ce în ce mai mari ale tensiunii de deformaţie.

Zona în care există proporţionalitate între tensiunea deformatoare şi deformaţie se supune legii lui Hooke şi este caracterizată de ***modulul de elasticitate.***

$$L = \frac{1}{E}\sigma$$

L = alungirea relativă = dL/L_0 unde: dL = alungirea sub efort

L_0= dimensiunea iniţială a probei

σ = tensiunea de deformaţie Kgf/cm^2

E = modulul de elasticitate egal cu tensiunea ce produce o deformaţie de 1 %

O caracteristică importantă a materialelor polimere este ***dependenţa*** deformaţiei ***de temperatură*** şi de ***viteza de acţiune*** a tensiunii de deformaţie, respectiv de timpul de acţiune a acesteia.

O exemplificare a influenţei temperaturii asupra proprietăţilor mecanice a polimetilmetacrilatului este dată în figura 4.2.

Se observă că o creştere a temperaturii conduce la:

- scăderea modulului de elasticitate
- reducerea tensiunii de deformaţie
- variaţia proprietăţilor acestui polimer în aşa fel încât acesta devine din total casant, ductil şi apoi plastic deformabil.

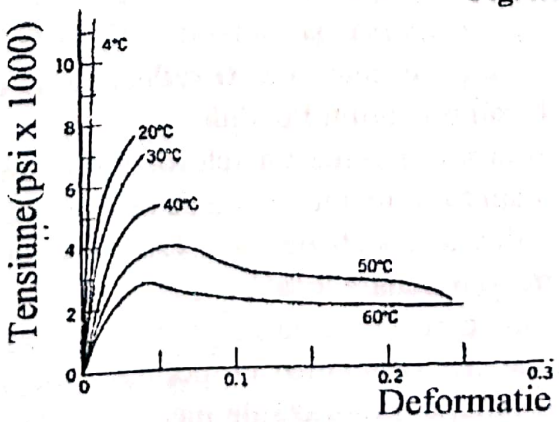


Fig.4.2. Diagrama tensiune deformaţie înregistrată la diferite temperaturi pentru polimetilmetacrilat

Scanned with OKEN Scanner

O importanţă majoră asupra comportamentului mecanic al materialelor polimere o are şi ***viteza de deformaţie***. Descreşterea vitezei de deformaţie are aceeaşi influenţă asupra raportului tensiune-deformaţie ca şi creşterea temperaturii: materialul se înmoaie şi devine mai ductil.

Polimerii se vor comporta diferit la acţiunea unei tensiuni de deformaţie, în funcţie de ***gradul de cristalinitate*** pe care îl posedă.

Aşa cum s-a menţionat anterior, în timp ce transformările de fază ale polimerilor cristalini sunt caracterizate de temperatura de topire, la polimerii amorfi situaţia este mai complexă. Temperatura de vitrifiere (T_v) şi cea de curgere (T_{cu}) caracterizează trecerea unui polimer de la starea de sticlă la cea înalt elastică şi respectiv, de la cea înalt elastică la cea fluidă.

Pentru a deservi diferite domenii de aplicare este necesar ca polimerii să se afle în diferite stări adecvate prelucrării (de preferinţă fluidă).

De aceea, pentru evaluarea calităţilor tehnologice ale unui polimer este strict necesară trasarea curbelor termomecanice şi identificarea valorilor T_v şi T_{cu}. Ele reprezintă variaţia cu temperatura a deformaţiei provocate de o tensiune de deformaţie dată, într-un interval de timp dat. Natura polimerului şi masa sa moleculară sunt principalii factori ce influenţează aspectul curbelor termomecanice.

4. 2 . DEFORMAŢIA POLIMERILOR SEMICRISTALINI

Cercetările efectuate asupra deformărilor sub solicitări mecanice a numeroase tipuri de polimeri au dus la concluzia comportării diferenţiate a materialelor în funcţie de structura lor internă.

Cei mai mulţi polimeri sunt alcătuiţi din lanţuri de diferite lungimi, cu grad divers de flexibilitate, uneori ramificaţi, ceace respinge categoric imaginea de filament întins. Mai degrabă pare accesibilă asemănarea macromoleculelor cu un ghem încâlcit în care filamente de diferite lungimi se împletesc între ele în funcţie de atracţiile inter- sau intra-moleculare între grupările constituiente ale lanţului.

O astfel de împletitură polidispersă şi dezordonată este caracteristică polimerilor amorfi, iar proprietăţile lor mecanice vor fi reflectate de deformaţii ale acestui ghem de elemente mai mult sau mai puţin flexibile.

Descoperirea cristalinităţii la unii polimeri a relevat faptul că dimensiunile cristalelor într-un material polimer sunt foarte mici, cu mult mai mici decât lungimea unei macromolecule; acest fapt a dus la concluzia că aceste cristale apar doar în unele regiuni în care lanţurile permit o ordonare locală.

Acest tip de polimeri în care coexistă cele două faze, cea solidă microcristalină şi cea amorfă, a căpătat denumirea de polimeri semicristalini, sau parţial cristalini. Intr-o primă apoximaţie, proprietăţile mecanice ale unui astfel de

Scanned with OKEN Scanner

polimer sunt guvernate de faza amorfă, care este sensibilă la acţiunea tensiunilor de deformaţie.

Totuşi, gradul de cristalinitate nu poate fi unicul parametru ce guvernează proprietăţile mecanice ale polimerului; destul de importantă este şi condiţia în care o structură ordonată s-a format şi care este tipul de ordonare pe care îl posedă.

Cele mai simple formaţiuni ordonate sunt alcătuite din zeci sau sute de macromolecule aranjate paralel, denumite " pachete fibrilare"; aceste pachete se pot agrega în elemente structurale mai mari, denumite fibrile sau lamele. Agegarea lamelelor în sferulite şi a acestora în alte formaţiuni superioare dau complexitate alcătuirii materialului polimer.

O astfel de ordonare treptiformă joacă un rol important în explicarea comportării unui material polimer supus acţiunii unor forţe exterioare.

Procesul deformării unui material parţial cristalin poate fi cel mai bine explicat prin comportarea la tracţiune a zonelor lamelare şi amorfe. Acest proces are loc în etape, aşa cum este prezentat schematic în figura 4.3.

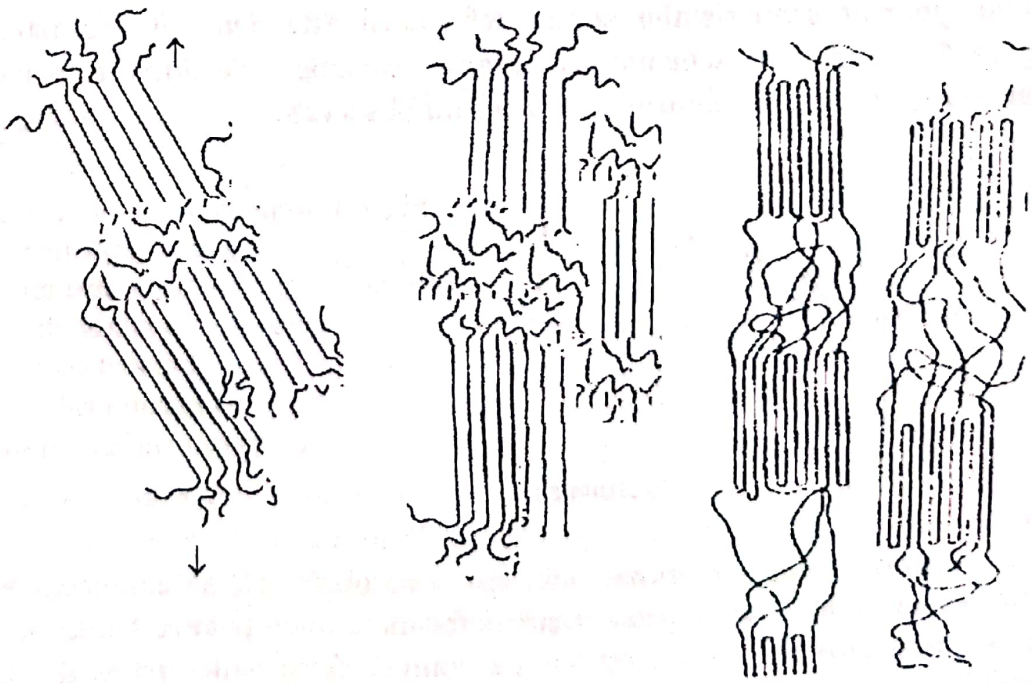


Fig.4.3. Reprezentarea schematică a comportări la tracţiune a unui polimer semicristalin

Scanned with OKEN Scanner

Poziţia (a) prezintă lamelele alcătuite din lanţuri pliate paralel legate de porţiuni de lanţ neorientat (material amorf interlamelar).Săgeţile indică direcţia forţei ce urmează a fi aplicată. In poziţia (b) sunt prezentate panglicile lamelare alunecate una faţă de alta, orientate pe direcţia forţei şi cu tendinţa lanţurilor de legătură din zona amorfă de a începe să se întindă. Poziţia (c) ilustrează inclinarea lamelelor ca şi a lanţurilor de legătură în direcţia axei de deformaţie.

În mod practic, o astfel de tracţiune produce la un polimer semicristalin o structură înalt orientată. Astfel, polibutilena poate cristaliza prin întindere, fapt facilitat şi de valoarea scăzută a temperaturii de topire a acestui polimer.

Desigur, caracteristicile comportamentului mecanic la polimerii semicristalini pot fi modificate; astfel, crescând gradul de ramificare, relativa libertate de mişcare a lanţurilor va fi redusă iar duritatea materialului va fi mai mare.

Chimismul polimerilor cristalini va influenţa mult comportarea lor la acţiunea tensiunilor deformatoare. Prezenţa ramificaţiilor, izomeria sterică, prezenţa grupelor polare pe lanţ, vor fi factori importanţi în determinarea proprietăţilor acestui tip de polimeri.

Relativa creştere a rezistenţei mecanice a polimerilor semicristalini cu creşterea masei moleculare se constată numai în zona valorilor mici ale maselor moleculare.

Un fenomen ce ilustrează plastic transformările suferite în zona neorientată a unui polimer semicristalin supus deformării este denumit "formarea gâtului". Figura 4.4. ilustrează schematic diagrama tensiune - deformaţie la care punctele cheie sunt marcate de conturul specimenului observat.

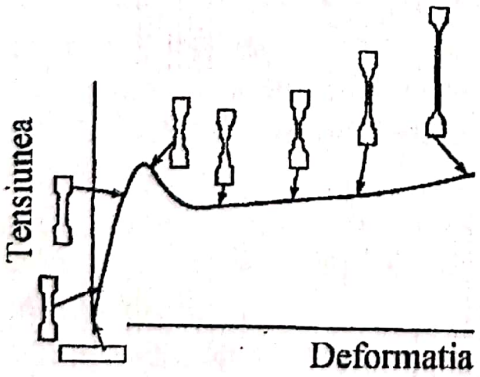


Fig.4.4. Reprezentarea schematică a diagramei tensiune deformaţie pentru un polimer semicristalin. La fiecare moment este ilustrat şi conturul epruvetei supuse tensionării

Specimenul, sub forma unei epruvete obişnuite, se comportă în intervalul prim ca un solid elastic, prezentând deformaţii mici şi reversibile la tensiuni de deformaţie relativ mari. Cu creşterea tensiunii de deformaţie, materialul formează un "gât", o porţiune în care deformaţia nu este prea mare, deşi tensiunea este înaltă.In această zonă materialul are o structură orientată şi prezintă o rezistenţă la rupere sau sfâşiere superioară. In consecinţă, existând o rezistenţă la deformaţie, aspectul curbei prezintă o mică porţiune descendentă, urmată de o zonă aproape orizontală.

Scanned with OKEN Scanner

Creşterea tensiunii de deformaţie este nesemnificativă, în schimb creşterea deformaţiei se exprimă prin propagarea zonei "gâtului" pe o porţiune tot mai extinsă.Această extensie a "gâtului" corespunde cu fenomenul de orientare şi este proprie comportamentului mecanic al polimerilor amorfi sau a celor ce prezintă porţiuni amorfe (polimeri semicristalini).

4. 3. DEFORMAŢIA POLIMERILOR AMORFI .

În ciuda diversităţii proprietăţilor mecanice ale polimerilor, există o metodă de investigaţie ce poate conduce uşor la clasificarea lor. Această metodă constă în determinarea dependenţei de temperatură a deformaţiei provocate de acţiunea unei tensiuni de deformaţie constante; rezultatul acestor determinări prezentate grafic sunt denumite ***curbele termomecanice***.

O curbă termomecanică tipică pentru un polimer linear amorf este prezentată în figura 4.5. Curba evidenţiază zonele de temperatură prin care trece polimerul amorf: starea de sticlă (A), starea înalt elastică (B) şi starea vâscofluidă (C).

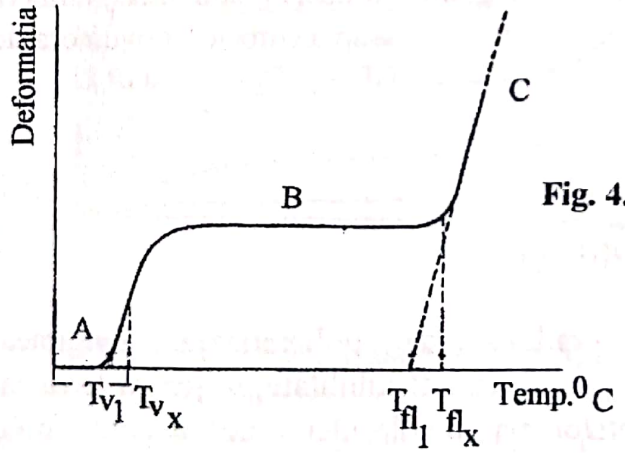


Fig. 4.5. Curba termomecanică pentru un polimer linear amorf.

La temperaturile din zona (A) deformabilitatea materialului este atât de mică încât curba aproape că se confundă cu abscisa. Porţiunea (B) ocupă zona de temperaturi între primul şi al doilea punct de inflexiune, interval în care materialul poate suferi deformaţii mari, dar reversibile. Starea vâscofluidă există în zona de temperatură ce depăşeşte platoul orizontal, până la degradarea termică a materialului. In această zonă materialul suferă deformaţii din ce în ce mai mari şi ireversibile.

Trebuie subliniat faptul că stările fizice ale polimerilor amorfi relevate de curbele termomecanice caracterizează mobilitatea internă a materialului polimer;

Scanned with OKEN Scanner

trecerea lui de la o fază la alta se face continuu, iar localizarea zonelor de transformare dintr-o stare în alta depinde de durata aplicării tensiunii de deformaţie aleasă (deci are un caracter cinetic).

Trecerea de la starea sticloasă la cea înalt elastică este caracterizată de intervalul de temperatură de vitrifiere ($T_{v\text{-}1}$-$T_{v\text{-}x}$) iar intervalul de temperatură ($T_{fl\text{-}1}$ - $T_{fl\text{-}x}$) caracterizează trecerea de la starea înalt elastică la cea fluidă; acest din urmă interval poartă denumirea de temperatură de curgere.

Dacă temperatura de curgere este foarte înaltă este posibil ca degradarea polimerului să survină înainte ca tot materialul să devină fluid. In acest caz polimerul va exista predominant în stare sticloasă şi înalt elastică.

Dacă temperatura de vitrifiere este mare, polimerul va fi rigid, existând predominant în stare sticloasă.

Poziţionarea temperaturii de vitrifiere şi de curgere pe curba termomecanică depinde de masa moleculară a polimerului. La termenii inferiori ai unei serii omologe de polimeri (termenii nemacromoleculari), starea înalt elastică lipseşte, materialul trecând direct din starea sticloasă în cea fluidă (figura 4.6.curbele 1-4)

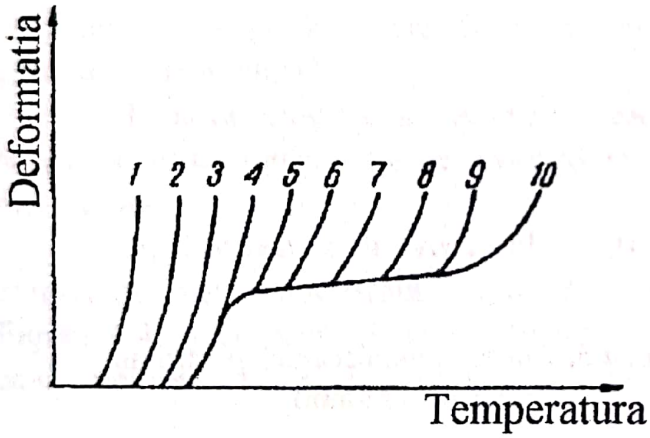


Fig.4.6. Influenţa gradului de polimerizare asupra curbelor termomecanice ($GP_1 < GP_2 < GP_3 < \ldots < GP_{10}$

La o anumită valoare a gradului de polimerizare, lungimea macromoleculelor este suficientă pentru a manifesta o flexibilitate; mişcarea termică ia forma unor mişcări separate a segmentelor macromoleculei şi apare starea înalt elastică. In această situaţie temperatura de vitrifiere se separă de temperatura de curgere, devenind independentă de masa moleculară (curbele 5-10). Localizarea temperaturii de vitrifiere pe scala de temperatură va fi funcţie de interacţiunea dintre segmente, de lungimea şi de compoziţia segmentelor.

In ceace priveşte temperatura de curgere, pentru un polimer amorf linear, aceasta va fi întotdeauna dependentă de masa moleculară a polimerului. Apariţia fluidităţii (curgerii) înseamnă o energie termică mai mare, atât din punct de vedere al macromoleculei ca un întreg, cât şi din punct de vedere al numărului de segmente deplasabile.

Această dependenţă a T_{cu} de masa moleculară a polimerului, paralel cu independenţa T_v de acelaşi parametru face ca metoda trasării curbelor

Scanned with OKEN Scanner

termomecanice să ofere o posibilitate de determinare a masei moleculare fără a solvi polimerul.

În domeniul de temperatură situat între temperatura de vitrifiere şi temperatura de curgere, graficul dependenţei deformaţiei de tensiunea deformatoare nu are o formă lineară. In figura 4.7. sunt prezentate diagramele tensiune - deformaţie pentru un polimer solid amorf la diferite temperaturi. Curbele 6-8 corespund stării înalt elastice; la temperatura respectivă şi la o anumită viteză de tracţiune se dezvoltă o alungire înalt elastică, cauzată de orientarea macromoleculelor flexibile. Odată atins maximul deformaţiei posibile, la o creştere mică a tensiunii de deformaţie, curba trece printr-un punct de inflexiune care indică necesitatea unor tensiuni foarte mari pentru a obţine o deformaţie, fapt ce conduce inevitabil la ruperea specimenului.

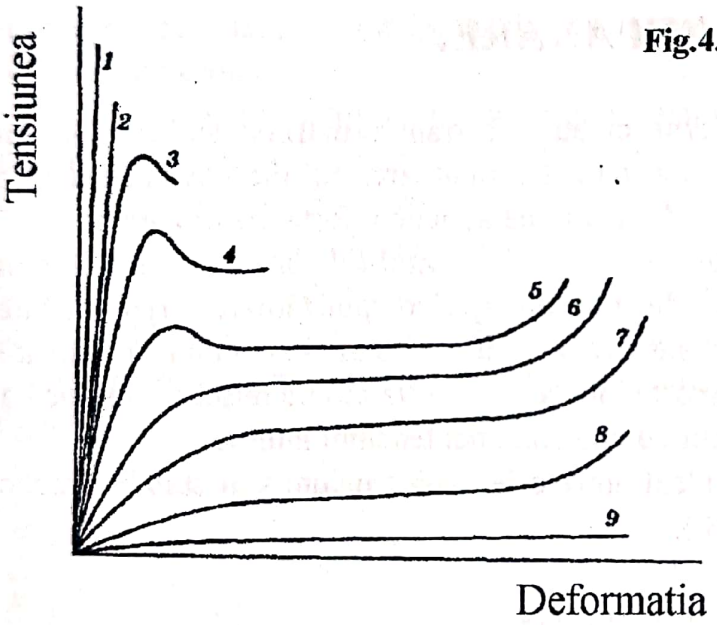


Fig.4.7. Diagrama tensiune-deformaţie pentru un polimer solid amorf la diferite temperaturi (temperatura creşte de la curba 1 spre curba 9, deci $T_1 <<< T_9$

La temperaturi situate sub temperatura de vitrifiere (curba 5), diagrama tensiune - deformaţie are alt aspect. La tensiuni mari, polimerii sticloşi pot suferi deformaţii apreciabile ce sunt descrise ca *"elasticitate constrânsă"*. Dezvoltarea acestui tip de elasticitate prezintă câteva trăsături caracteristice. In timpul aplicării tensiunii de deformaţie există mai întâi o proporţionalitate între tensiune şi deformaţie. In continuare, la o deformaţie nu prea mare, curba prezintă un maxim, după care devine aproape paralelă cu axa deformaţiei. Tensiunea de deformaţie corespunzătoare acestei porţiuni orizontale poartă denumirea de tensiune a elasticităţii constânse. La această tensiune, porţiuni din lanţ se deplasează, corespunzând unei deformaţii înalt elastice, dar care nu mai dispare după îndepărtarea tensiunii, macromoleculele ne mai putându-şi părăsi noua conformaţie. Această porţiune corespunde formării şi extinderii "gâtului" la specimenul analizat. La o anumită valoare a deformaţiei, curba urcă brusc, încheindu-şi evoluţia în punctul ce corespunde ruperii specimenului. Cu cât temperatura descreşte, porţiunea orizontală devine mai scurtă, polimerul suferind deformaţii tot mai mici, până la

Scanned with OKEN Scanner

rupere (curbele 3,4). In final, temperatura este atât de mică (curba 1), încât polimerul devine casant.

Fenomenul de "elasticitate constrânsă" stă la baza procedeului de ***etirare la rece*** a fibrelor macromoleculare, deoarece orientarea paralelă a macromoleculelor obţinută prin întindere măreşte substanţial rezistenţa la rupere pe direcţia longitudinală a fibrei.

4. 4. FENOMENUL DE RELAXARE.

S-a subliniat deja caracterul cinetic al transformărilor suferite de un material polimer sub acţiunea unei tensiuni deformatoare; cu alte cuvinte există o dependenţă a proprietăţilor mecanice de timpul de acţiune a forţei deformatoare.
La acţiunea unei astfel de forţe se modifică echilibrul intern al sistemului macromolecular; pentru ca să se producă deformaţia corspunzătoare forţei aplicate este necesar un anumit timp, în care elementele structurale ale sistemului să se poată deplasa pentru a lua noua formă. Acestei deplasări i se va opune mişcarea termică a părţilor din lanţ, ceace este echivalent cu apariţia unei tensiuni interne.

Dacă corpul ar fi un solid ideal, între cele două tensiuni s-ar stabili, practic instantaneu, un echilibru (figura 4.8.).

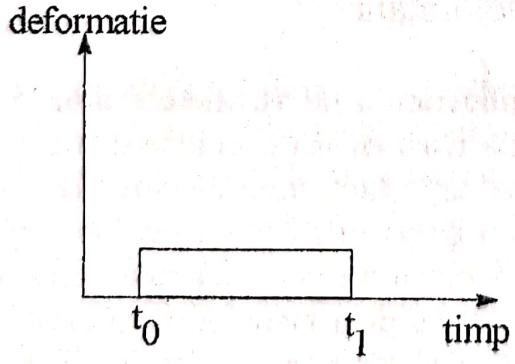


Fig.4.8. Deformaţiile elastice ale corpurilor solide ideale, la care echilibrul între tensiunea internă şi externă se stabileşte imediat (t_0 este momentul aplicării tensiunii deformatoare iar t_1 momentul îndepărtării ei).

Scanned with OKEN Scanner

recerea corpurilor reale la noua stare de echilibru se face, spre deosebire de cazul anterior, după o anumită perioadă, numită perioadă de relaxare. Fenomenul de relaxare este caracteristic acestor procese de trecere, cu o viteză finită, la noua formă de echilibru.

Evident, perioada de timp necesară rearanjării segmentelor macromoleculei va fi influenţată de temperatură; cu cât temperatura va fi mai înaltă, cu atât perioada de timp necesară relaxării va fi mai scurtă.

Fenomenele de relaxare vor fi perceptibile în următoarele condiţii:

- acţiunea unor tensiuni de deformaţie suficient de mari pentru a uşura deplasarea elementelor structurale
- în vecinătatea temperaturii de vitrifiere, când regruparea segmentelor macromoleculei este posibilă
- la trecerea din starea înalt elastică în starea vâscofluidă, când fenomenele de relaxare sunt legate de rearanjarea elementelor structurale mai mari ale macromoleculei.

Dacă acţiunea forţei de deformaţie externă încetează, revenirea corpului deformat prin intemediul unor noi procese de relaxare, recondiţionează aranjarea în echilibru a elementelor structurale. In timp ce materialele polimere total vâscoelastice revin complet la forma iniţială, la materialele ce prezintă capacitatea de curgere, forma iniţială este numai parţial recăpătată, fiind păstrată o deformaţie reziduală a cărei valoare depinde de natura polimerului, de mărimea tensiunii deformatoare ce a fost aplicată, de durata aplicării ei şi de temperatură (figura 4.9.).

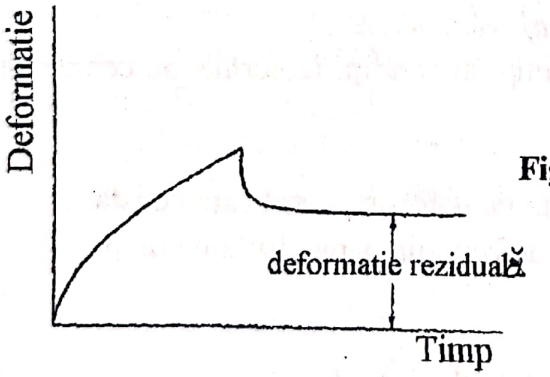


Fig. 4.9. Fenomenul de fluaj şi refacerea parţială a formei unui corp ce posedă fluiditate.

Uşurinţa cu care materialele polimere revin după acţiunea unei tensiuni de deformaţie, revenire ce poate fi totală sau parţială, poartă denumirea de ***efect postelastic***. Aceste fenomene de relaxare sunt foarte importante din punct de vedere practic.Tratamentele la care poate fi supus un polimer, precum calandrarea, extruderea sau compresia constituie o formă de acţiune a unei forţe externe. Odată ce materialul a luat o nouă formă sub acţiunea acestei forţe, acţiunea exterioară dispare, iar apariţia efectelor postelastice îi pot modifica forma. O metodă de împiedicare a apariţiei efectelor postelastice este scăderea bruscă a temperaturii în momentul evacuării materialului din faza de tratament.

Scanned with OKEN Scanner

4. 5. MODULUL DE RELAXARE VÂSCOELASTICĂ

Comportarea vâscoelastică a materialelor polimere este dependentă, aşa cum s-a văzut, de timp şi de temperatură. Dacă unui specimen, deformat rapid la un nivel redus al tensiunii deformatoare, i se determină mărimea deformaţiei suferite în timp, la o temperatură constantă, se constată că, pentru menţinerea deformaţiei este necesară o forţă ce descreşte în timp datorită proceselor de relaxare. ***Modulul de relaxare*** (E_r), dependent de timp, reprezintă valoarea acestei forţe necesare menţinerii deformării ε_0 constante.

$$E_r(t) = \frac{\sigma(t)}{\varepsilon_0}$$

unde: $\sigma(t)$ = forţa măsurată
ε_0 = nivelul deformării

Întrucât comportarea vâscoelastică este influenţată şi de temperatură, măsurătorile modulului de relaxare trebuie făcute într-un interval de temperaturi bine definit.

Reprezentând grafic (figura 4.10.) curbele izoterme ale dependenţei E_r de timp, în coordonate logaritmice, se constată următoarele:

- E_r descreşte în timp
- cu creşterea temperaturii de la T_1 la T_7 curbele izoterme sunt deplasate spre partea inferioară a graficului

Dacă se menţine un ***nivel constant*** al tensiunii de deformaţie se observă păstrarea dependenţei deformaţie - timp. O astfel de deformaţie sub tensiune constantă este cunoscută sub denumirea de ***fluaj vâscoelastic***.

Testele de măsurare a deformaţiei în timp, în condiţii izoterme, au condus la definirea ***modulului de fluaj***.

$$E_C(t) = \frac{\sigma_0}{\varepsilon(t)}$$

unde: σ_0 = forţa de deformaţie aplicată constant
$\varepsilon(t)$ = deformaţia dependentă de timp

La creşteri de temperatură modulul de fluaj scade.

Scanned with OKEN Scanner

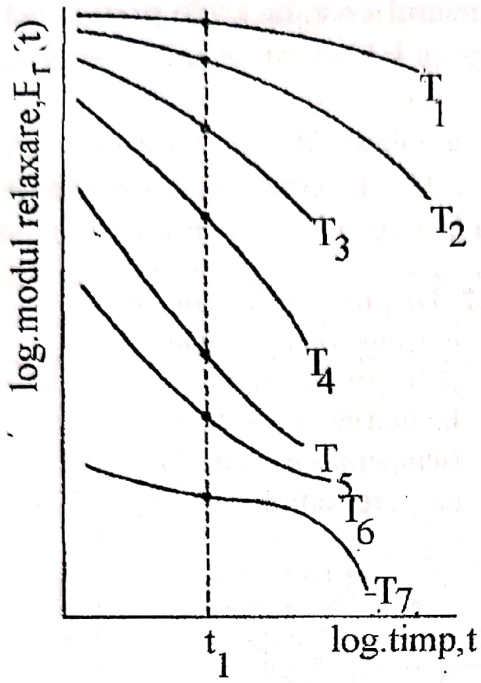


Fig.4.10. Reprezentarea schematică a logaritmului modulului de relaxare faţă de logaritmul timpului la un polimer vâscoelastic; curbele izoterme sunt trasate la temperaturi ce cresc de la T_1 la T_7

4. 6. DEFORMAŢIA POLIMERILOR CRISTALINI.

Pentru ca un polimer să sufere o transformare conformaţională sub influenţa unei forţe exterioare sunt necesare energii mari. In condiţii de deformare obişnuită, polimerii cristalini sunt rigizi, lipsiţi de elasticitate. Prin încălzire ei îşi pierd rigiditatea trecând în starea înalt elastică (dacă $T_{topire} < T_{curgere}$) sau direct în stare fluidă (dacă $T_{topire} > T_{curgere}$).

Curbele termomecanice ale unor polimeri cristalini sunt prezentate în figura 4.11., comparativ cu cele trasate pentru acelaşi polimer aflat în stare amorfă.

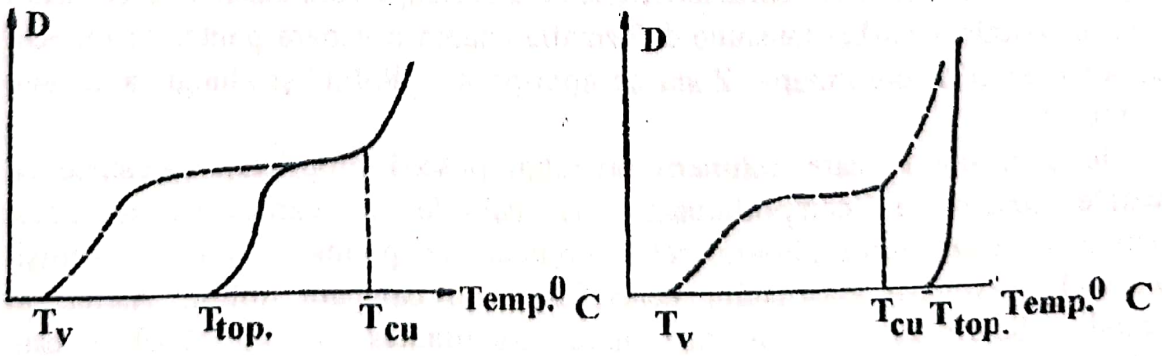


Fig. 4.11. Curbele termomecanice pentru polimerii cristalini la care $T_{top.} < T_{cu}$ (a) sau $T_{top} > T_{cu}$ (b)

Se poate observa cum în figura 4.11 a polimerul cristalin trece prin starea înalt elastică înainte de a deveni fluid, în timp ce figura 4.11 b ilustrează situaţia în care zona înalt elastică dispare.

Urmărind diagramele deformaţie - tensiune de deformaţie ale unor polimeri cristalini înregistrate la diferite temperaturi (figura 4.12.) se constată o asemănare cu aspectul diagramelor înregistrate pentru polimerii amorfi.

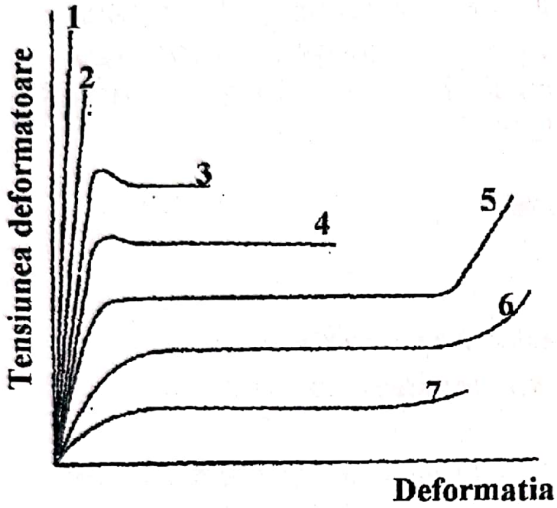


Fig.4.12. Diagramele deformaţie - tensiune deformatoare pentru polimeri cristalini, înregistrate la diferite temperaturi (temperatura creşte cu creşterea cifrelor: $T_1 < T_2 < \ldots T_7$)

La temperaturi foarte joase polimerii cristalini se comportă ca nişte solide cvasi - Hook -iene (curba 1 şi 2); la temperaturi mai mari, comportamentul la deformaţie al polimerilor cristalini se aseamănă cu cel al polimerilor sticloşi, capabili de a manifesta o elasticitate constrânsă (curbele 3 - 5). Cu creşterea temperaturii (dar sub intervalul de topire) polimerii cristalini se comportă ca nişte corpuri înalt elastice (curbele 6 şi 7).

La deformarea polimerilor cristalini formarea "gâtului" este exclusă, producându-se o rupere casantă prematură atunci când specimenul este încă uniform. Pe de altă parte, la o creştere suficientă a temperaturii, formarea "gâtului" devine mai puţin evidentă datorită faptului că specimenul cristalin devine treptat amorf şi încep să se manifeste caracteristicile de deformaţie înalt elastică; precedenta porţiune orizontală a curbei tensiune-deformaţie capătă o uşoară pantă, ce reflectă creşterea tensiunii de deformaţie. Zona de apariţie a "gâtului" şi alungirea sa este mult estompată.

În domeniul în care polimerii cristalini posedă proprietăţi mecanice de elasticitate constrânsă, comportamentul şi valorile ce caracterizează acest comportament sunt asemănătoare celor obţinute la polimerii amorfi. Totuşi, mecanismul dezvoltării elasticităţii constrânse este oarecum diferit. Astfel, în momentul aplicării tensiunii de deformaţie, mobilitatea zonelor flexibile este împiedicată de starea cristalină şi ordonarea lor are loc numai prin reformarea structurii de cristal, adică prin recristalizare. Din acest motiv efortul de curgere al polimerilor cristalini mai este denumit şi ***efort de recristalizare***.

Recristalizarea, deci formarea diferitelor aranjamente ordonate, depinde de durata acţiunii forţei externe, de direcţia ei precum şi de viteza cu care se petrece

Scanned with OKEN Scanner

fenomenul. De multe ori, din cauza vitezei scăzute de recristalizare, polimerul cristalin poate deveni amorf în timpul experimentului de deformare sub tensiune.

S-a mai arătat că polimerii cristalizează cu viteză finită doar în intervalul cuprins între temperatura de vitrifiere şi cea de topire. De aceea, dacă topitura unui polimer este răcită, cristalizarea nu va avea loc la temperatura de topire ci la o temperatură mai joasă (T_1), situată în zona de cristalizare. In acest caz cristalizarea are un caracter de relaxare şi curba termomecanică prezintă fenomenul denumit "***histereză***".(figura 4.13 a). Dacă răcirea se face rapid, polimerul nu va avea timp să cristalizeze în zona optimă şi se va vitrifia la temperatura de vitrifiere, rămânând în stare amorfă (figura 4.13 b).

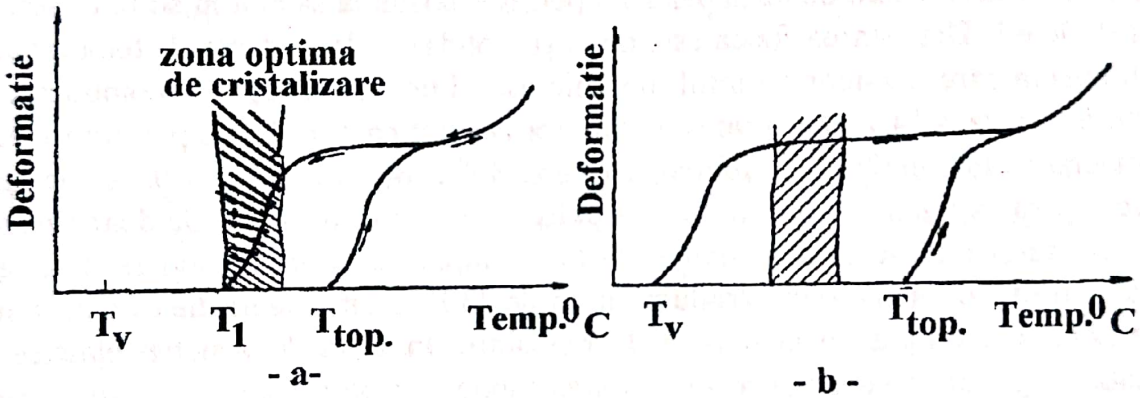


Fig. 4.13. Histereza caracteristică încălzirii şi răcirii unui polimer cristalin; (a) răcire lentă, (b) răcire rapidă

Aceste fenomene de subrăcire şi histereză reflectă o anumită instabilitate mecanică a obiectelor prelucrate din polimeri cristalini, de care este bine să se ţină seama.

Scanned with OKEN Scanner

4. 7. COMPARAȚIE ÎNTRE POLIMERII AMORFI ȘI CEI CRISTALINI.

Asemănarea polimerilor amorfi cu cei cristalini constă în primul rând în faptul că, fiind solizi, mobilitatea macromoleculelor ca un întreg sau a segmentelor de macromoleculă, este mult limitată. Deşi gradul de ordonare şi diversitatea formelor de ordonare sunt mult mai mari la corpurile cristaline, trăsăturile comune sunt suficiente pentru ca diagramele tensiune deformaţie să fie asemănătoare.

Diferenţele se manifestă în localizarea pe scală a diferitelor zone de temperatură, a valorilor deformaţiei, etc.

Un exemplu în acest senz este oferit de polistirenul izotactic. Viteza sa de cristalizare este suficient de mică pentru a permite existenţa sa atât în stare cristalină cât şi sticloasă. Deşi starea fizică este aceeaşi (solidă) şi dependenţa de temperatură este asemănătoare, comportamentul mecanic este diferit în funcţie de compoziţie şi structură (figura 4.14.). Deşi toate cele trei forme sunt casante la temperatură joasă, la temperaturi mai înalte apar diferenţieri.Peste 80^0 C polistirenul amorf devine înalt elastic şi poate apoi cristaliza, în timp ce polistirenul cristalin îşi pierde doar casanţa şi începe să-şi manifeste deformaţie elastică constrânsă,care rămâne şi descreşte treptat datorită amorfizării materialului în jur de 230^0. O situaţie medie este prezentă la un polistiren ce are un slab grad de reticulare. In zona deformaţiei elastice el prezintă un platou orizontal pentru valoarea modulului de relaxare care se extinde până la temperatura de descompunere a polimerului.Cu creşterea gradului de reticulare, înălţimea platoului creşte (valorile E_r cresc). Această proprietate, ca şi inexistenţa unei temperaturi de topire conduc la posibilitatea utilizării acestor materiale în zona de temperatură dominată de platoul orizontal.

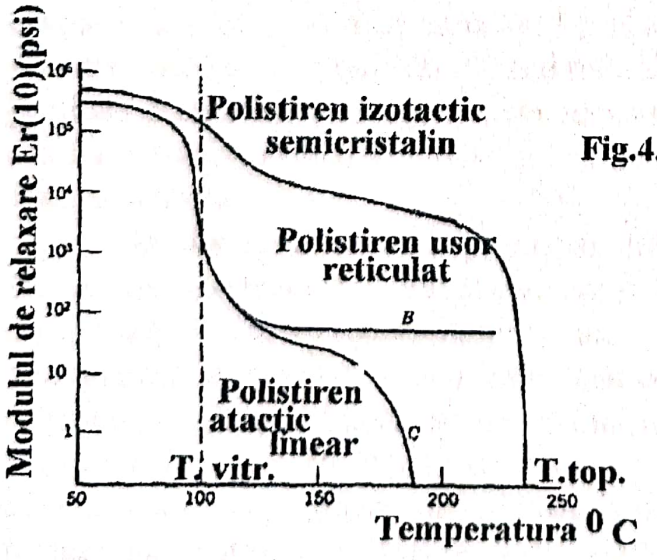


Fig.4.14. Reprezentarea logaritmului modulului de relaxare în raport cu temperatura, pentru polistirenul cristalin izotactic,uşor reticulat şi atactic linear (amorf)

Scanned with OKEN Scanner

Alte diferenţe între polimerii cristalini şi amorfi apar în ceace priveşte zona de temperatură în care aceşti polimeri devin friabili.

Din graficul dependenţei de temperatură a tensiunii de deformaţie şi a efortului de curgere se poate determina temperatura de friabilitate (figura 4.15.)

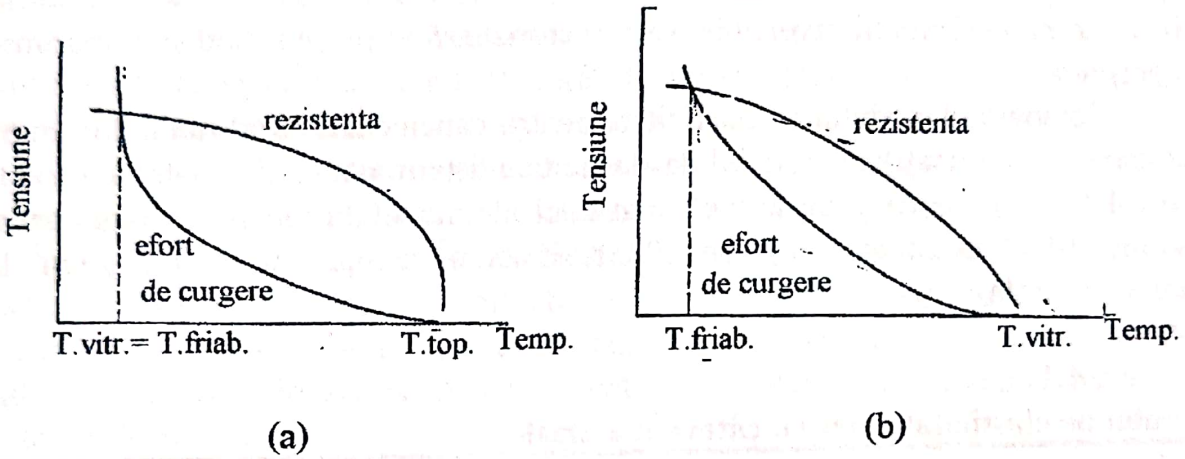


Fig. 4.15. Reprezentarea schematică a diagramei dependenţei de temperatură a rezistenţei şi a efortului de curgere cu determinarea temperaturii de friabilitate la polimeri cristalini (a) şi la polimeri amorfi (b)

La polimerii amorfi efortul de curgere este 0 la temperatura de vitrifiere, peste această temperatură corpul fiind elastic. Zona de lipsă a friabilităţii va fi deci sub temperatura de vitrifiere.

În cazul polimerilor cristalini însă, deşi în descreştere, efortul de curgere se menţine deasupra temperaturii de topire. Regiunea în care un polimer cristalin nu este casant se extinde de la temperatura de topire până la temperaturi apropiate de temperatura de vitrifiere. La răcirea polimerului cristalin la temperatura de vitrifiere, efortul de curgere creşte brusc la creşteri relativ mici ale tensiunii de deformaţie şi polimerul devine friabil în apropierea acestei temperaturi.

Scanned with OKEN Scanner

4. 8. DEFORMAȚIA ELASTOMERILOR

Materialele polimere prezintă particularități ale deformației neîntâlnite la alți polimeri solizi care le determină și deosebita valoare aplicativă.

Aceste materiale au calitatea de a se deforma revenind elastic la forma inițială. Aceste deformații reversibile se caracterizează în primul rând prin mărimea lor deosebită.

Comparând modulul de elasticitate pentru cauciucul natural (unul din primii elastomeri caracterizați) cu modulul de elasticitate determinat la alte materiale solide (Tabel 4.1.) se remarcă valorile mult mai mici ale modulului de elasticitate pentru elastomer (0,02 la cauciuc față de 20.000 Kg/mm^2 la oțel sau 650 Kg/mm^2 la mătasea naturală)

Tabel nr. 4.1.
Modulul de elasticitate pentru câteva materiale

Oțel	20.000 - 22.000
Platină	16.000 - 17.500
Cupru	10.400
Zinc	8.000 - 13.000
Cuarț	8.000 - 14.000
Sticlă	4.500 - 8.000
Mătase naturală	650
Celuloid	130 -250
Ebonită	26 - 50
Cauciuc	0,02 - 0,8

S-a menționat că polimerii aflați în stare înalt elastică pot suferi deformații ireversibile dacă acțiunea tensiunii deformatoare este de lungă durată, putând apărea forme de curgere în urma deplasării moleculelor pe direcția de acțiune a forței.

În stare netensionată, un elastomer este un polimer amorf, compus din lanțuri moleculare înalt torsionate, înnodate și încolăcite. Aplicarea unei forțe deformatoare duce la o parțială descolăcire și întindere a lanțurilor în direcția tensiunii. Inlăturând tensiunea, lanțurile revin la conformația anterioară, iar macroscopic, piesa își reia forma.

Această reversibilitate a deformației elastomerilor are un caracter cinetic (entropic) și nu energetic, datorându-se tensiunii interne create de mișcarea termică (teoriile lui Wall, James, Flory și alții)

Entropia unui sistem este determinată de probabilitatea termodinamică a existenței unui număr de microstări ce alcătuiesc acel sistem. In lipsa unei forțe deformatoare exterioare, macromoleculele unui elastomer se găsesc în cele mai probabile microstări, sub formă de ghemuri încolăcite. Starea aceasta de echilibru

Scanned with OKEN Scanner

este caracterizată de o entropie maximă. Dacă o tensiune externă va deforma proba, scoţând-o din starea de echilibru, alungirea va avea loc pe seama descolăcirii ghemelor, ceace duce la micşorarea entropiei sistemului (prin micşorarea numărului de microstări probabile). Acestei descolăciri şi îndreptări a catenelor macromoleculei i se va opune mişcarea termică a părţilor de lanţ, ceace echivalează cu apariţia unei tensiuni interne relativ mici, de natură cinetică. Egalarea tensiunii deformatoare de către această tensiune internă nu va putea fi atinsă decât la întinderea completă a lanţurilor macromoleculare.

Încercând să mărim în continuare tensiunea deformatoare, nu se mai obţine o creştere a deformaţiei, deoarece ar însemna ca moleculele să se rupă. Deformaţia nu mai poate creşte decât prin alunecarea, curgerea polimerului, sub acţiunea îndelungată a tensiunii. Dacă posibilitatea de curgere este împiedicată printr-un slab procent de reticulare, la îndepărtarea tensiunii de deformaţie, agitaţia termică readuce moleculele în starea de ghem, entropia creşte spre maximul iniţial, iar polimerul îşi reia forma.

Acest efect entropic conduce la două fenomene ce vor defini calitatea de elastomer şi anume: la întindere elastomerul se va încălzi şi modulul de elasticitate va creşte odată cu creşterea temperaturii.

În concluzie, un polimer este elastomer dacă îndeplineşte următoarele condiţii:

- materialul să fie amorf, situaţie în care macromoleculele se află în stare netensionată, încolăcite şi înnodate.
- rotaţia în jurul legăturilor covalente din lanţ să aibă un grad de libertate destul de mare pentru ca lanţurile să poată răspunde uşor şi adecvat aplicării unei forţe externe.
- dacă deformaţia elastică este mare, trebuie evitată apariţia deformaţiei plastice prin reducerea mobilităţii lanţurilor; o slabă reticulare poate realiza acest deziderat. Punctele de reticulare vor acţiona ca o ancoră, împiedicând alunecarea lanţurilor între ele şi deci anulând curgerea. Pentru mulţi elastomeri procedeul de reticulare necesar în acest scop poartă denumirea de ***vulcanizare.***
- temperatura de tranziţie sticloasă să fie suficient de mare, deoarece sub această temperatură elastomerul devine friabil. Cele mai scăzute temperaturi de vitrifiere la care persistă comportamentul de elastomer sunt cuprinse în intervalul de la -50 la -90^{0}C.

Scanned with OKEN Scanner

4. 9. RUPEREA POLIMERILOR.

Rezistenţa la rupere a materialelor polimere este relativ scăzută faţă de metale sau materiale ceramice. Ea este deasemenea diferită la polimerii ce diferă prin comportamentul lor mecanic la temperaturi ridicate. Astfel, sunt denumiţi ***termoplastici*** acei polimeri care se înmoaie (şi eventual devin lichizi) la încălzire, reântărindu-se la răcire. Procesul este total reversibil şi poate fi repetat. La nivel molecular fenomenul se explică prin aceea că, la ridicarea temperaturii, forţele secundare de legătură se diminuază şi în consecinţă, aplicarea unei tensiuni de deformaţie facilitează mişcarea lanţurilor adiacente. Degradări ireversibile pot apărea numai când vibraţiile moleculare devin violente, atunci când polimerul se află sub formă topită şi este pusă în pericol integritatea legăturilor covalente.

La această categorie de polimeri există atât posibilitatea de fracturare ductilă cât şi cea casantă. Casanţa va fi favorizată de reducerea temperaturii, de creşterea vitezei de aplicare a tensiunilor de deformaţie, de prezenţa unor crestături adânci în material, de reducerea grosimii specimenului sau de modificări chimice în structura internă a polimerului.

Polimerii termoplastici de tip sticlă sunt casanţi la temperaturi joase, dar pot deveni ductili prin creşterea temperaturii de vitrifiere. Înainte de a se rupe, această categorie de polimeri prezintă o curgere plastică. Un exemplu clasic este polimetilmetacrilatul, care la 4^0C este casant şi la 60^0C devine foarte ductil.

Un fenomen ce precede frecvent ruperea unor polimeri termoplastici sticloşi este ***microfisurarea***. In zonele de microfisurare există localizări cu elasticitate crescută. La acţiunea unei forţe exterioare, în aceste puncte se formează nişte microovoide (figura 4.16.). Între microovoide vor exista punţi fibrilare în structura cărora lanţurile macromoleculare devin orientate. Dacă tensiunea exterioară este suficient de mare, aceste punţi se alungesc, provocând creşterea şi fuzionarea microovoidelor. In această fază începe să se formeze fisura.

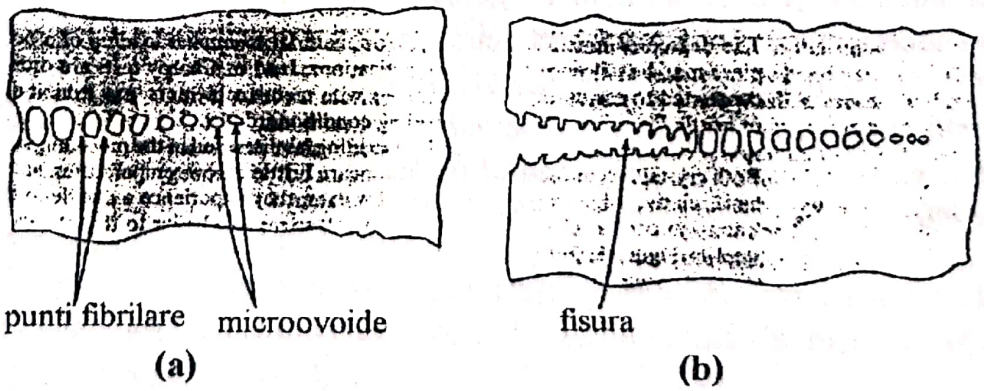


Fig. 4.16. Reprezentarea schematică a formării de microovoide şi punţi fibrilare (a) şi a unirii microovoidelor cu formarea fisurii (b)

Scanned with OKEN Scanner

Fisurarea diferă de rupere prin faptul că materialul poate rezista la acţiunea unei forţe aplicate perpendicular pe suprafaţa sa. Propagarea fisurării se va face perpendicular pe direcţia forţei uniaxiale aplicate. In timpul procesului de desfăşurare a fisurării, rezistenţa la rupere creşte efectiv prin absorpţie de energie. Dacă tensionarea este intensă în zona de formare a fisurilor, apariţia lor mai rapidă va fi deobicei asociată cu defecte ale materialului, neomogenităţi moleculare sau zgârieturi.

Probabilitatea ca un material ce prezintă fisuri să se rupă este exprimată prin temenul de ***rezistenţă la rupere***.

Evaluarea stabilităţii sau propagării fisurii nu depinde de forţele interne sau externe aplicate şi nici de geometria fisurilor, ci de caracteristicile materialului. Acestea sunt : rezistenţa la rupere (R), factorul intensităţii efortului critic (K_C) şi modulul de elasticitate.

R şi K_C sunt parametri ce se pot măsura prin trei metode prezentate rezumativ în figura 4.17. Aceste metode sunt: metoda tracţiunii (a), metoda alunecării sau forfecării (b) şi metoda forfecării în plane diferite (c).

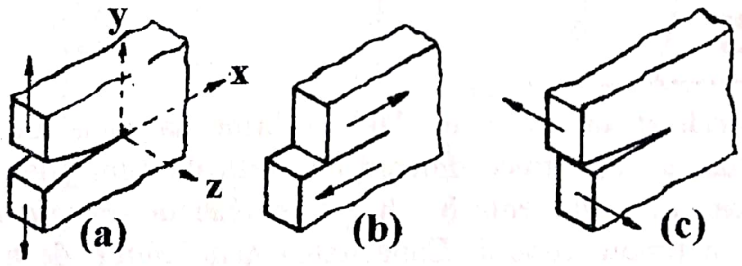


Fig.4.17. Metode folosite experimental pentru propagarea controlată a fisurii: (a) metoda tracţiunii, (b) metoda forfecării plane şi (c) metoda forfecării în plane diferite

În cazul unei deformaţii plane viteza de degajare a energiei elastice înmagazinate în material se apropie de o limită critică. In acest caz, factorul intensităţii efortului critic (K_{IC}) va fi egal ca valoare numerică cu rezistenţa la rupere. In situaţia ruperii fragile K_{IC} se determină prin măsurarea lungimii fisurii şi a efortului depus la începutul propagării fisurii.

Scanned with OKEN Scanner

4. 10. REZISTENȚA LA IMPACT A POLIMERILOR

Calitatea materialelor de a rezista la aplicarea dinamică a unei tensiuni (sub formă de şocuri) poartă denumirea de ***rezilienţă***. Cele mai cunoscute teste standard de măsurare ale energiei de impact sunt cele ale lui Charpy şi Izod.

Aparatul folosit în ambele teste constă dintr-un pendul la capătul căruia este fixat un ciocan. Epruvetele sunt plasate la baza pendulului, având dimensiuni standard. Ele pot fi aşezate orizontal faţă de mişcarea pendulului şi sunt crestate în formă de V, la testul Charpy, sau au o crestătură transversală sub formă de canal, la epruvetele pentru testul Izod (figura 4.18.)

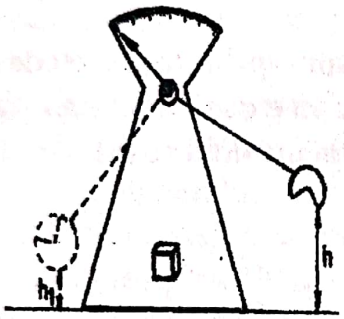


Fig. 4.18. Schema aparatului folosit pentru testele Charpy şi Izod

Ciocanul este ridicat la înălţimea "h" şi lăsat să cadă pe specimen producând ruperea; apoi ciocanul trece dincolo de verticală (imaginea punctată) ridicându-se la înălţimea "h_1". Diferenţa h - h_1 va reprezenta ***energia de impact*** absorbită de specimen în timpul ruperii. Capacitatea materialului de a se opune acestui impact poartă denumirea de ***tenacitate***.

Desigur, rezultatele acestor teste au o valoare calitativă, mai mult comparativă. Totuşi, raportând energia consumată pentru ruperea epruvetei la suprafaţa acesteia, se poate obţine o valoare pentru rezilienţa materialului:

$$K_{cu} = \frac{W}{S_0}$$

unde: n = energia pendulului
h = adâncimea crestăturii
W = energia consumată (proporţională cu h -h_1)
S_0 = suprafaţa epruvetei

Unul dintre cele mai importante obiective ale acestor teste este determinarea modulului de comportare a unui material la tranziţia dintre ductil şi casant, în funcţie de temperatură. Atât polimerii cristalini cât şi cei amorfi oferă probe a căror rezistenţă la impact este relativ scăzută la temperaturi joase. Cu creşterea temperaturii materialul are tendinţa să devină ductil. La temperaturi foarte mari, când polimerul începe să se topească, rezistenţa la impact va descreşte. De aceea impactul trebuie urmărit atât la temperatura de lucru cât şi la temperatura de tranziţie ductil - casant, situată de obicei sub temperatura mediului.

Scanned with OKEN Scanner

4. 11. REZISTENŢA LA OBOSEALĂ A POLIMERILOR.

Termenul de oboseală este de obicei aplicat structurilor care cedează atunci când sunt supuse unor tensiuni externe fluctuante, repetate după anumite perioade, sau ciclice.

Tensiunea de deformaţie externă poate fi aplicată axial, sub forma ciclurilor alungire - revenire, încovoiere - dezdoire (flexări) sau răsuciri.

Teoretic ar trebui ca revenirea după un ciclu de alugire să se producă pe aceeaşi curbă; practic se constată o diferenţă şi anume energia necesară revenirii este mai mică. Fenomenul este cunoscut sub denumirea de ***histerezis***; histereza reprezintă energia pierdută în timpul unui ciclu întindere - revenire. Reprezentând grafic alungirea materialului faţă de tracţiunea de întindere, valoarea energiei pierdute (histereza) poate fi determinată prin măsurarea suprafeţei cuprinsă între cele două curbe (figura 4.19.)

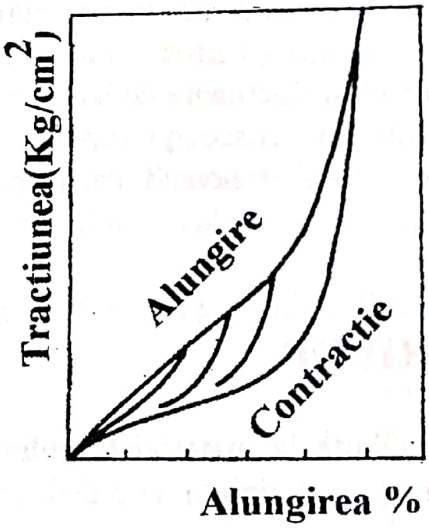


Fig.4.19. Determinarea histerezei prin măsurarea suprafeţei cuprinse între curba alungirii şi cea a contracţiei.

După un număr de cicluri materialul se poate rupe; în cazul polimerilor numărul de cicluri la care un material rezistă este mult mai mic decât la metale. Acest mod de rupere este denumit ***rupere la oboseală***. Durata până la care materialul suportă repetarea unei tensiuni poartă denumirea de ***durată de viaţă la oboseală.***

Tensiunea sub care nu apare ruperea la oboseală poartă denumirea de ***limită de anduranţă***. Termenul este mai mult folosit pentru metale; în cazul polimerilor este mai uzual termenul de ***rezistenţă la oboseală*** care reprezintă numărul de cicluri la care trebuie supus un material polimeric pentru a se rupe. Rezultatele sunt de obicei prezentate sub forma unor diagrame (figura 4.20.).

Scanned with OKEN Scanner

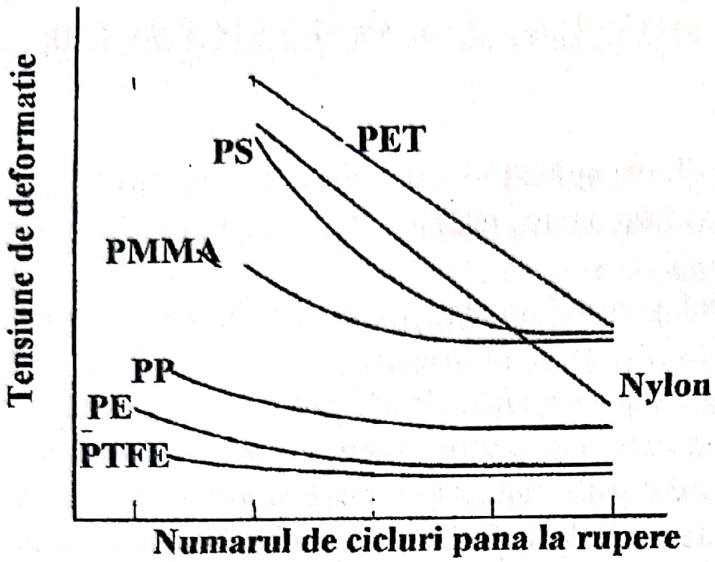


Fig.4.20. Curbele de rezistenţă la oboseală pentru polietilen-tereftalat(PET), nylon, polistiren(PS), polimetilmetacrilat (PMMA), polietilenă (PE) şi politetrafluoretilenă (PTFE)

Se poate observa că unii polimeri nu au o astfel de limită de oboseală; de exemplu polietilentereftalatul sau nylonul, dar în genere rezistenţa la oboseală pentru polimeri este mult mai mică decât la metale. Valorile se apropie numai în cazul în care rezistenţa la oboseală se raportează la suprafaţa specifică a materialului.

Supunerea materialelor polimere la cicluri fluctuante de înaltă frecvenţă sau de înaltă intensitate cauzează încălziri locale; în consecinţă ruperea materialului poate să se datoreze mai degrabă topirii sale în zona tensionată, decât unui proces de oboseală clasic.

4. 12. DURITATEA POLIMERILOR.

O altă proprietate care poate fi întâlnită la materialele polimere, similar metalelor, este ***duritatea***. Ea măsoară rezistenţa materialului la o deformaţie plastică localizată, efectuată prin penetraţia unui obiect dur (con sau bilă) în epruveta experimentală. Măsurarea adâncimii sau dimensiunilor rezultate din această penetraţie reprezintă un indiciu asupra durităţii materialului. Testul acesta este relativ şi valorile pot fi doar comparate cu cele obţinute prin alte tehnici. Pentru ca măsurătorile să reprezinte acurateţă, forma epruvetei trebuie să fie paralelipipedică, iar feţele sale, perfect paralele şi perpendiculare pe direcţia aplicării sarcinii. De asemenea este interzis ca epruveta să prezinte defecte de suprafaţă, bule sau fisuri.

Pentru determinarea durităţii polimerilor este cel mai des folosit ***testul Brinell***, la care penetraţia este realizată cu o bilă de oţel sau din carbură de tungsten cu diametrul de 10 mm.

Scanned with OKEN Scanner

5.
PROPRIETĂȚILE TERMICE ALE POLIMERILOR

5. 1. CAPACITATEA CALORICĂ

La absorpţia energiei termice din mediu de către un corp, acesta îşi ridică temperatura. ***Capacitatea calorică*** (C) reprezintă cantitatea de căldură ce trebuie absorbită de un corp pentru ca temperatura sa să crească cu un grad. Raportând această mărime la unitatea de substanţă, vom avea definită ***capacitatea calorică molară*** sau ***căldura specifică*** (c); în această situaţie unitatea de substanţă a fost considerată molul, respectiv gramul şi unităţile derivate.

Transferul de căldură de la mediu la corp este influenţat atât de volumul specimenului cât şi de presiunea externă. In consecinţă, determinarea capacităţii calorice se poate face atunci când volumul specimenului este menţinut constant; valoarea obţinută va fi notată c_v. In condiţii de menţinere a presiunii externe constante, se va obţine o valoare notată c_p.

$c_v = (\partial E / \partial T)_v$ unde ∂E reprezintă variaţia energiei interne a unui gram de substanţă

∂T reprezintă variaţia temperaturii în grade Kelvin la un volum menţinut constant

$c_p = (\partial H / \partial T)_p$ unde ∂H reprezintă variaţia entalpiei unui gram de substanţă

Pentru polimeri, substanţe ce se află întotdeauna în stare condensă (lichidă sau solidă) mărimea care se determină experimental va fi c_p; în schimb, din punct de vedere teoretic, căldura specifică va fi corelată cu energia internă corespunzătoare diferitelor modele structurale, deci în consecinţă se va evalua c_v.

Ideea fundamentală a teorii stării solide se bazează pe existenţa structurii cristaline, vibraţiile termice din reţea fiind contribuţii la energia internă a solidului. In limita mecanicii clasice, energia unui oscilator armonic va fi:

$E = 3\,RT$ unde R = constanta universală a gazelor = 8,314 J/mol. grad

$c_v = 3R$

Debye consideră solidul un corp elastic şi izotrop în care vibraţiile termice sunt asemănate cu cele ale unor unde sonore staţionare.

În acest caz c_v va depinde de un unic parametru, frecvenţa de vibraţie.

Scanned with OKEN Scanner

La temperaturi joase c_v va fi proporţională cu puterea a treia a temperaturii absolute:

$$c_v = AT^3 \quad \text{unde A = constantă independentă de temperatură}$$

La temperaturi suficient de ridicate se obţine o valoare limită la care capacitatea calorică nu mai depinde de temperatură:

$$c_v = 3R$$

Aşa cum s-a menţionat, valorile pentru capacitatea calorică ce pot fi determinate experimental sunt valori c_p. Pentru polimeri ele variază între 0,2 şi 0,6 cal/g.grad. Valorile reprezintă o medie calculată pentru două temperaturi relativ distanţate între ele:

$$\bar{c}_p = \frac{H_2 - H_1}{T_2 - T_1}$$

Din cauza discontinuităţilor ce pot apărea în materialul polimer între cele două intervale de temperatură, la măsurători pot apărea erori serioase; astfel dacă intervalul $T_2 - T_1$ cuprinde şi temperatura de topire, valoarea pentru c_p va deveni ∞.

Scanned with OKEN Scanner

5. 2. CĂLDURA SPECIFICĂ.

Modul în care căldura specifică a unui polimer depinde de structura acestuia trebuie făcută prin trasarea curbei standard şi modificarea ei prin ocolirea temperaturilor de transformare, cum ar fi temperatura de vitrifiere, temperatura de cristalizare, etc. Pentru o răşină termostabilă (răşina epoxidică S Epon 828), care nu conţine zone cristaline, graficul dependenţei c_p de T va fi foarte simplu şi va consta în două drepte ce se intersectează în T_v (figura 5.1. curba 2)

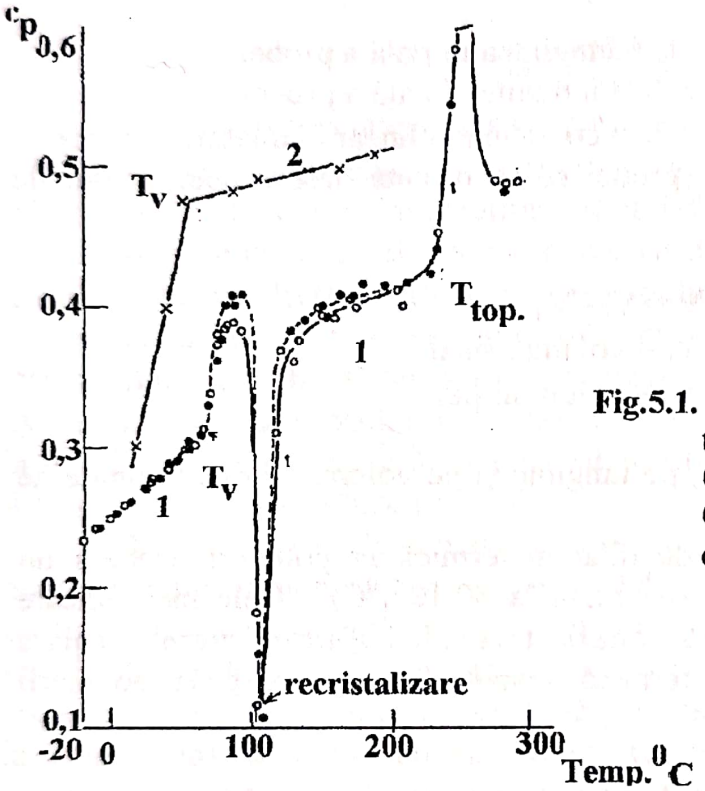


Fig.5.1. Variaţia capacităţii calorice cu temperatura.
Curba 1: polietilentereftalat
Curba 2:răşină epoxidică întărită cu anhidridă dodecanilsuccinică.

Se observă că la temperaturi scăzute variaţia c_p cu T este destul de importantă, în timp ce la o temperatură peste T_v modificările sunt mult mai greu sesizabile.

Cristalinitatea polimerului nu va modifica dependenţa c_p de T la temperaturi mai scăzute; în schimb la temperaturi cuprinse între T_v şi $T_{top.}$ (figura 5.1.curba 1) apar modificări serioase în aspectul graficului. Cea mai intensă modificare apare în urma recristalizării rapide a polimerului urmată de creşterea în continuare a temperaturii.

Masa moleculară a polimerului va influenţa destul de puţin dependenţa căldurii specifice de temperatură. O descreştere mai semnificativă a capacităţii calorice va fi detectată doar la polimerii cu mase moleculare foarte mari.

Aditivii introduşi în polimeri tind să modifice dependenţa căldură specifică-temperatură, în special la polimerii cristalizabili; la aceşti polimeri procentul de material cristalin descreşte în cazul unei răciri rapide, fapt ce va influenţa modificările menţionate pentru c_p.

Scanned with OKEN Scanner

5. 3. DILATAREA TERMICĂ

Dilatarea termică reprezintă modificarea dimensiunilor unui specimen odată cu modificarea temperaturii. Atunci când modificarea are loc pe lungimea materialului, expresia matematică pentru dilatația termică va fi următoarea:

$$\frac{\Delta l}{l_0} = \alpha_l \Delta T \qquad \text{unde : } \Delta l = l_f - l_0$$

l_0 = lungimea inițială a probei
l_f = lungimea finală a probei
α = coeficientul linear al dilatării termice

La modificări ale volumului probei se va discuta despre coeficientul de volum al dilatării termice:

$$\alpha_v = \frac{\Delta V/V_0}{\Delta T} \qquad V = V_f - V_0$$

V_f = volumul final
V_0 = volum inițial

Ambii coeficienți de dilatare, pe lungime și pe volum, au drept unitate de măsură $(^0C)^{-1}$.

Valorile pentru coeficienții de dilatare termică la polimeri acoperă un domeniu destul de mare, de la $0{,}5.10^{-5}$ până la $30.10^{-5}(^0C)^{-1}$. Cele mai ridicate valori se întâlnesc la polimerii lineari și ramificați la care legăturile intermoleculare sunt slabe. Coeficienți de dilatare termică scăzuți sunt frecvenți la polimerii reticulați termostabili.

Scanned with OKEN Scanner

5. 4. CONDUCTIVITATEA TERMICĂ

Conductivitatea sau conductibilitatea termică reprezintă capacitatea de transmitere a căldurii prin masa unui corp. Expresia matematică ce redă această capacitate este:

$$q = -k \frac{dT}{dx}$$

q = fluxul termic pe unitatea de suprafaţă şi pe unitatea de timp
k = conductivitatea termică
dT/dx = gradientul de temperatură

Ecuaţia este valabilă numai pentru un flux termic constant în timp.Semnul (–) arată că senzul transferului de căldură este în direcţia cald → rece. Unităţile de măsură pentru conductibilitate termică sunt :cal/(cm^2)(sec)(^{0}C/ cm) x 10^{-4}.

În timp ce în cazul metalelor responsabilitatea pentru transferul de căldură îl are fluxul de electroni liberi, în cazul polimerilor acest rol revine vibraţiei şi rotaţiei lanţurilor macromoleculare. In consecinţă, o influenţă importantă asupra transferului energetic îl va avea cuantumul de ***cristalinitate*** a polimerului. De exemplu, creşterea gradului de cristalinitate la policlorotrifluoroetilenă de la 28 % la 91 % duce la o creştere a conductibilităţii termice cu aproape trei unităţi (de la 4,5 la 7 cal/(cm^2)(sec)(^{0}C/cm) x 10^{-4}

Masele moleculare mari, asemenea ***gradului de polimerizare*** afectează conductivitatea termică în senz negativ. O descreştere a conductivităţii termice mai poate fi provocată de substituienţi voluminoşi prezenţi pe lanţul polimer sau de ramificaţii multiple. Aceste elemente cresc gradul de dezordine în structura sistemului. In schimb reticularea indusă prin metode chimice sau prin iradiere duce la creşteri marcante ale conductivităţii termice. In cazul iradierii materialului polimer, trebuie ţinut însă seama de temperatura la care se face iradierea precum şi de doza de radiaţii primită de material.

Materialele de umplutură pot schimba conductivitatea termică a polimerului în senz crescător, desigur această modificare depinzând şi de tipul de adaos precum şi de procentajul în care sunt introduse materialele de umplutură în polimer.

Atunci când polimerul este sub formă de spumă, el are o conductibilitate termică mai mică în raport cu omologul său rigid. La o spumă polimeră conductivitatea termică aparentă este de fapt suma căldurii transferate prin conducţie cu cea transferată prin convecţie prin gazul ce umple celulele spumei şi căldura iradiată de la, şi prin pereţii celulei elementare a spumei. La spumele dense, căldura de convecţie va fi proporţională cu greutatea moleculară a agentului de gonflare gazos.Conductivitatea termică a unei spume la care agentul de gonflare este hidrogenul va fi cu mult mai mare decât conductivitatea termică a aceleiaşi spume gonflate cu bioxid de carbon.

Tabelul 5.1. însumează datele de capacitate calorică, dilatare termică şi conductivitate pentru câţiva polimeri, exemplificând cele spuse mai sus.

Scanned with OKEN Scanner

Tabel 5.1. Proprietățile termice pentru câțiva polimeri.

Material	Capacitate calorică cal/ g x ^{0}C	Dilatare termică $(^0C)^{-1} \times 10^5$	Conductivitate termică cal/(cm^2)(sec)(^{0}C/cm) x 10^{-4}
polietilenă de joasă densitate	0,55	18 - 20	8
polietilenă de înaltă densitate	0,55	11 - 13	11 - 12,4
polistiren	0,32	6 - 8	2,4 - 3,3
copolimer stiren-acrilonitril	0,32 - 0,34	2,9	3,6 - 3,8
policlorotri-fluoroetilenă 28% cristalină	0,25	10	6
policlorotri fluoro-etilenă 71% cristalină	0,22	2,7	4,5
policlorotri fluoro-etilenă 91% cristalină	0,22	5,4	7
poliuretan dur	0,42 - 0,44	10 - 20	5
spumă poliuretanică agent de umflare CO_2	-	-	0,38
spumă poliuretanică agent de umflare aer	-	-	0,86

Scanned with OKEN Scanner

6.
PROPRIETĂȚILE ELECTRICE ALE POLIMERILOR.

Comportarea materialelor polimere în câmp electric este strâns legată de structura moleculară a acestor materiale şi de mişcarea internă a particulelor constituiente. Parametrii de care depinde comportarea polimerilor în câmpul electriv sunt: conductibilitatea, rezistenţa specifică (de volum şi suprafaţă), constanta dielectrică sau permetivitatea dielectrică şi pierderile dielectrice. Aceste proprietăţi depind de temperatură, frecvenţa şi intensitatea câmpului exterior. În funcţie de proprietăţile manifestate în câmpul electric, polimerii se pot împărţi în dielectrici, semiconductori şi polielectroliţi.

6.1. PRINCIPALELE PROPRIETĂȚI ELECTRICE ALE POLIMERILOR

Atunci când printr-un material trece un curent electric, acesta opune o rezistenţă (ρ) care se măsoară în ohmi. Inversul acestei rezistenţe poartă denumirea de ***conductivitate electrică***:

$$\sigma = 1/\rho$$

Unitatea de măsură pentru conductivitate se va raporta şi la unitatea de suprafaţă a materialului, deci va fi ($ohmi^{-1}$ x cm^{-1}).

În marea lor majoritate polimerii sunt dielectrici, cu o conductibilitate electrică specifică ce nu depăşeşte 10^{-16} $ohmi^{-1}$ x cm^{-1}.

Rezistenţa specifică "ρ" este rezistenţa unui conductor cu lungimea de 1 cm şi secţiune transversală de 1 cm^2. Unitatea de măsură este (ohmi x cm)

Constanta dielectrică "ε" sau permetivitatea dielectrică este o mărime numeric egală cu raportul între forţa de interacţiune a două sarcini prin mediul dat, faţă de aceeaşi forţă măsurată în vid.

Dacă se consideră constanta dielectrică a unui condensator plan ce are între plăci vidul egală cu C_0, iar constanta dielectrică a aceluiaşi condensator ce are între plăci un material dielectric egală cu C_x, atunci constanta dielectrică va avea valoarea:

$$\varepsilon' = C_x / C_0$$

Materialul dielectric poate avea în constituţie molecule nepolare care, sub influenţa câmpului electric suferă o deplasare relativă a sarcinilor negative (electroni) faţă de cele pozitive (nuclee), suferind o *polarizare*, denumită *polarizare electronică*. Dacă materialul conţine grupe polare, anionii şi cationii vor fi orientaţi în direcţii opuse iar polarizarea se va numi *polarizare ionică*. Dacă în

Scanned with OKEN Scanner

plus moleculele polare sunt caracterizate de un dipol permanent, orientarea în câmp va fi dependentă de timpul necesar ca aceşti dipoli să se rotească sub acţiunea câmpului electric exterior (polarizare de orientare).

Pierderile dielectrice reprezintă partea din energia câmpului exterior care se disipează în materialul dielectric. In marea majoritate a cazurilor această energie este transformată în căldură.

Caracteristic polimerilor este mişcarea segmentelor de lanţ care constau dintr-un număr relativ mic de unităţi structurale. Acestea pot fi de asemenea şi grupe laterale şi grupe de atomi ce constituie substituienţi polari. In felul acesta polimerii pot suferi două tipuri de pierderi dielectrice: *pierderi dipol - elastice*, determinate de orientarea segmentelor macromoleculare cu mobilitate posibilă şi *pierderi dipol - radicalice*, determinate de orientarea grupelor polare.

Proprietăţile dielectrice ale polimerilor sunt strâns legate de structura acestora, de interacţiunile dintre macromolecule, de natura şi numărul grupelor polare, de factori sterici, etc.

Existenţa unor interacţiuni inter- şi intramoleculare înseamnă o mobilitate redusă a unităţilor componente ale polimerului şi un maxim de pierderi dielectrice situat la temperaturi mai înalte. Astfel de creşteri ale interacţiunilor inter- şi intramoleculare pot apărea la înlocuirea substituienţilor nepolari cu unii polari. De asemenea creşterea gradului de cristalinitate implică o împachetare mai densă a macromoleculelor şi o îngrădire a orientării dipolilor. Maximul pierderilor dielectrice va fi deplasat şi în acest caz în zona de temperaturi mai înalte. Cristalinitatea polimerilor va înrăutăţi de asemenea conductibilitatea dielectricilor în timp ce prezenţa plastifianţilor o poate creşte cu circa 5 ordine de mărime.

În cazul aplicării unor tensiuni mari (10^5 - 10^6 V/cm) dielectricul se distruge, devenind conductor electric. Tensiunea limită la care se produce acest fenomen poartă denumirea de ***tensiune de străpungere***.

Datorită proprietăţilor dielectrice pronunţate ale materialelor plastice, la întreruperea contactului cu un material conductor, sau la frecare, plasticul se va încărca superficial cu sarcini electrostatice. Pentru a reduce această încărcare, de cele mai multe ori dăunătoare, în masa polimerului se introduc ingrediente denumite ***antistatizanţi***. Cei mai utilizaţi antistatizanţi sunt materiale electroconductoare, substanţe superficial active sau pelicule de polimeri care au de preferinţă grupe funcţionale cation - active în catenele laterale.

În grupa materialelor electroconductoare intră pulberile de argint, cloruri ale metalelor alcalino - pământoase, oxidul de staniu sau negrul de fum.

Substanţele superficial active se utilizează la tratarea ţesăturilor, fibrelor sau maselor plastice. Aplicarea lor se face prin imersarea materialului în soluţia antistatizantului sau prin pulverizare pe suprafaţa masei plastice respective. Soluţiile pot fi apoase, alcoolice sau în alt solvent organic, în funcţie de hidrofilia suportului sau de tipul de antistatizant folosit.

Scanned with OKEN Scanner

6.2. PROPRIETĂȚILE SEMICONDUCTOARE ALE POLIMERILOR

Pentru prima dată s-au observat proprietăţi semiconductoare la polimeri ce conţin electroni π delocalizaţi.

În corpurile solide, electronii, a căror mobilitate este legată de conductivitate, ocupă, conform teoriei zonale a cristalelor, două zone energetice: zona de valenţă şi zona de conducţie. Cele două zone sunt separate , în cazul semiconductorilor, de o aşa numită zonă interzisă, ce corespunde unor valori energetice pe care electronul nu le poate adopta pentru a trece dintr-o zonă în cealaltă. Energia corespunzătoare acestei valori poate fi absorbită fie sub formă de energie de activare termică, fie electrică şi trebuie să fie cel puţin egală cu lăţimea zonei interzise. La traversarea acestei zone, dinspre zona de valenţă spre cea de conducţie, electronii de valenţă vor lăsa în urmă "goluri". Deplasarea acestor două elemente, electronii şi "golurile", vor asigura transportul curentului.

Dintre clasele de polimeri ce posedă calităţi de semiconductori se pot menţiona: poli(fenilacetilenele), polimeri cu nuclee aromatice inserate în catenă (polifenilenele), polimeri cu heterocicluri şi metalocicluri în lanţ, precum şi polimeri al căror sistem de duble legături conjugate a fost obţinut prin prelucrări termice sau prin iradiere.

Proprietăţile semiconductoare ale polimerilor conjugaţi pot fi îmbunătăţite prin adsorpţia pe suprafaţa polimerilor a unor substanţe care realizează punţi conductoare între segmentele conjugate izolate. Formarea acestor particole donoare sau acceptoare este denumită ***formare de complexi cu transfer de sarcină*** şi are drept rezultat reducerea energiei de activare a procesului de conducţie sau a îmbunătăţirii fotoconductibilităţii. Aceşti complexi sunt de multe ori solubili şi uşor prelucrabili.

Scanned with OKEN Scanner

7.

PROPRIETĂȚILE OPTICE ALE POLIMERILOR

7. 1. INTRODUCERE.

Lumina, asemenea energiei radiante, undelor radio sau razelor X este o formă de radiaţie electromagnetică. Atunci când lumina trece dintr-un mediu într-altul, o parte din ea este transmisă prin acel mediu, o alta este absorbită, iar o alta reflectată la interfaţa dintre cele două medii. Dacă absorpţia şi reflexia luminii este redusă, materialele transmit lumina în cea mai mare parte şi sunt numite ***materiale transparente***. O transmisie difuză a luminii o fac ***materialele translucide***, iar oprirea transmisiei de lumină printr-un material este caracteristică ***materialelor opace***.

Fenomenele optice ce se petrec într-un material solid sunt rezultatul interacţiunii între radiaţia electromagnetică şi atomii, ionii şi/sau electronii acestui material. Polarizarea electronică şi trecerea electronilor de pe un nivel energetic pe altul sunt două din cele mai importante astfel de interacţiuni.

7.2. POLARIZABILITATEA POLIMERILOR.

Sub influenţa oscilaţiilor câmpului electromagnetic exterior (luminii), norul electronic din moleculele corpului de poate deforma generând un moment dipolar. Această capacitate de deformare poartă denumirea de ***polarizabilitate***. La polimeri se va vorbi întotdeauna de polarizabilitate medie, ea fiind o sumă a contribuţiilor tuturor unităţilor monomere, distribuite şi orientate diferit în secvenţe de lanţ.

Proprietăţile optice ale polimerilor nu diferă esenţial de cele ale substanţelor cu moleculă mică. Sunt însă şi unele însuşiri care se corelează direct cu dimensiunea şi structura catenei polimerului sau cu starea sa conformaţională. Una dintre aceste proprietăţi este anizotropia optică, adică posibilitatea de a polariza diferit lumina faţă de direcţia preferată de orientare a segmentelor de lanţ.

Proprietăţile de refracţie, reflexie şi adsorpţie sunt valori medii reprezentative pentru întreaga macromoleculă. Există şi însuşiri optice, precum difuzia, care sunt influenţate de fluctuaţii locale în cadrul structural al polimerului.

Scanned with OKEN Scanner

7. 3. REFRACȚIA.

Atunci când lumina transmisă printr-un material transparent suferă o descreştere în intensitate şi o deviere de la interfaţă, fenomenul este denumit ***refracție***. Indicele de refracţie "n" reprezintă raportul dintre intensitatea radiaţiei transmise în vid şi intensitatea radiaţiei transmise prin mediu. Practic această valoare se obţine raportând sinusul unghiului razei incidente la sinusul unghiului razei refractate (figura 7.1.).

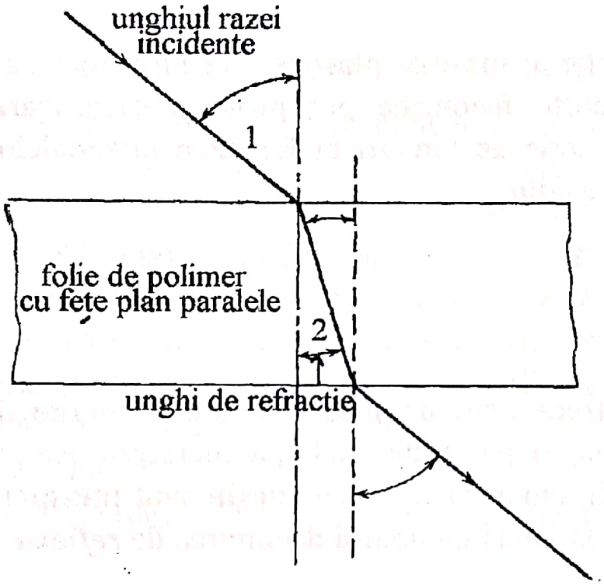


Fig.7.1. Geometria luminii refractate pe o folie de polimer cu fețe plan paralele, aflată în aer.

$$n = \frac{\text{Sin } 1}{\text{Sin } 2}$$

Indicele de refracţie este funcţie de lungimea de undă a luminii cu care se lucrează, fapt pentru care determinările unghiurilor trebuie făcute în lumină monocromatică cu lungime de undă bine stabilită. Cel mai frecvent se foloseşte linia de rezonanţă a sodiului 5889 Å, dată de lampa cu vapori de sodiu.

Tabelul 7.1.dă valorile obţinute pentru indicii de refracţie medii la câțiva polimeri

Tabel 7.1
Indici de refracţie pentru câțiva polimeri

Polimer	Indice de refracţie mediu n_D
Politetrafluoretilenă	1,35
Polimetilmetacrilat	1,49
Polietilenă	1,51
Poliamidă	1,53
Policlorură de vinil	1,53
Polistiren	1,60

Scanned with OKEN Scanner

Dependenţa indicelui de refracţie de structura materialului este dată de ecuaţia Lorentz:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 - 2} = \frac{4\pi}{3} P$$

unde : n = indice de refracţie
P = polarizabilitatea materialului $= N_A \cdot \alpha$
N_A = numărul lui Avogadro = numărul de molecule pe unitatea de volum
α = polarizabilitatea unei molecule

Indicele de refracţie al maselor plastice este influenţat de variaţiile de temperatură şi umiditate. Aceste fenomene pot provoca modificări ale formei materialului; de aici derivă o serie de limitări în folosirea materialelor plastice în confecţionarea de lentile, de exemplu.

7. 4. REFLEXIA .

Atunci când lumina trece dintr-un mediu în altul, diferite din punct de vedere al indicelui de refracţie, o parte din radiaţia incidentă este dispersată la interfaţa dintre cele două medii, chiar dacă ambele medii sunt transparente. Fracţia din radiaţie care este reflectată la interfaţă poartă denumirea de ***reflexie*** **(R)**.

$$R = \frac{I_0}{I_R}$$

unde: I_0 = intensitatea luminii incidente
I_R = intensitatea luminii reflectate

Dacă raza de lumină cade perpendicular pe suprafaţa materialului:

$$R = \left| \frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1} \right|^2$$

n_1 şi n_2 fiind indicii de refracţie a celor două medii

În cazul în care unul din medii este aerul şi unghiul de incidenţă la suprafaţă este diferit de 90^0, raportul dintre intensitatea luminii reflectate şi intensitatea luminii incidente este dată de ecuaţie Fresnel:

Scanned with OKEN Scanner

$$\frac{I_r}{I_0} = \frac{1}{2}\left[\frac{\sin^2(\alpha - \beta)}{\sin^2(\alpha + \beta)} + \frac{tg^2(\alpha - \beta)}{tg^2(\alpha + \beta)}\right]$$

I_r = intensitatea razei reflectate
I_0 = intensitatea razei incidente
α = unghiul de incidenţă
β = unghiul de reflexie
Pentru cazul în care lumina cade perpendicular pe suprafaţă ($\alpha = 0$)

$$T = 1 - \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2} \qquad \text{unde } n = \frac{\sin\alpha}{\sin\beta} \cong 1{,}5$$

T = transmisia = $I_{transmis}/ I_0$

$T \cong 92$ % iar restul de 8 % este lumină reflectată

Dacă lumina traversează materialul şi este reflectată în aer, părăsind materialul, reflexia va purta numele de ***reflexie internă***.

Condiţia pentru ca să se producă o reflexie internă este ca unghiul de incidenţă internă să fie mai mare sau egal cu 1/n (n fiind indicele de refracţie la interfaţa polimer - aer).

Când n = 1,5 unghiul minim de incidenţă internă va fi 42^0 (figura 7.2.)

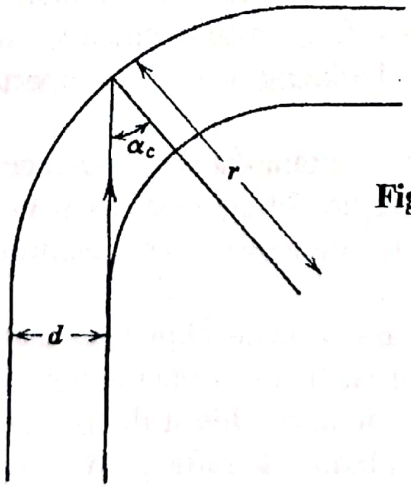


Fig. 7.2. Reflexia internă: α_c este unghiul de incidenţă critic pentru o rază ce atinge suprafaţa la unghiul minim ce permite raflexia; pentru $n>1{,}5$, $\alpha_c = 42^0$ şi $r \geq 3d$

Fenomenul de reflexie internă este utilizat la luminile de poziţie pentru automobile şi la materiale de acoperire a bordurilor reflectorizante.

Scanned with OKEN Scanner

7. 5. ABSORBȚIA.

Absorbția luminii într-un material poate avea loc prin trei mecanisme de bază. Un prim mecanism este acel al absorbției prin polarizare electronică; această absorbție se produce atunci când frecvența razei este apropiată de cea de relaxare a atomilor ce alcătuiesc materialul. Celelalte două mecanisme implică tranziția electronică, care depinde de nivelul energetic al electronilor din materialul respectiv, dar și de energia necesară a fi absorbită de un electron pentru a tranzita de pe nivelul de valență pe cel de conducție.

Scăderea în intensitate a razei de lumină datorită absorbției are loc după ecuația exponențială:

$I_d = I_0 e^{-\beta d}$ unde I_d = intensitatea razei după ce a străbătut un material de grosime d (măsurat în cm.)

I_0 = intensitatea razei incidente

β = ***coeficient de absorbție*** care echivalează cu energia absorbită prin parcurgerea de către raza de lumină a distanței de 1 cm.

7. 6. BIREFRINGENȚA .

Este cunoscut faptul că multe cristale prezintă proprietăți diferite în direcții diferite, funcție de poziția planelor cristalografice. Multe monocristale prezintă o dublă refracție, prezentând indici de refracție diferiți în două direcții, unul cu valoare maximă N_g și altul cu valoare minimă N_p. Diferența (N_g - N_p) poartă numele de ***birefringență***.

Materialele amorfe prezintă o orientare întâmplătoare a segmentelor de lanț, deci proprietățile lor vor fi marcate de anizotropie. Situația este asemănătoare pentru polimerii semicristalini ce conțin mici zone cristaline distribuite neuniform unele față de altele.

Anizotropia este o proprietate pe care o poate obține un material izotrop supus unei deformări; astfel un polimer care va fi supus unei alungiri uniaxiale va prezenta un indice de refracție n_1 pe direcția alungirii, diferit de n_2 perpendicular pe această direcție. Va mai exista și un al treilea indice de refracție n_3 perpendicular pe planul probei. Diferența dintre doi indici de refracție este birefringența polimerului respectiv.

Birefringența la alungirea polimerilor cristalini poate proveni din:

- orientarea zonelor amorfe situate între cristalite
- orientarea cristalitelor
- existența unei interfețe între faza amorfă și faza cristalină

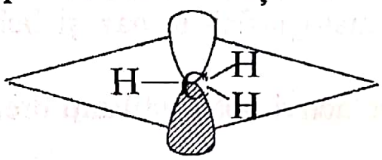
Scanned with OKEN Scanner

Birefringenţa totală va depinde de conţinutul în fază cristalină; ea depinde însă de timp şi de temperatură.

La polimerii amorfi s-a constatat o proporţionalitate între birefringenţă şi diferenţa de polarizabilitate a lanţurilor de-a lungul axelor de tensionare a materialului. Dependenţa de temperatură este destul de mică, în schimb gradul de reticulare influenţează birefringenţa; prin extrapolare la reticulare zero se poate aprecia că birefringenţa este independentă de gradul de reticulare.

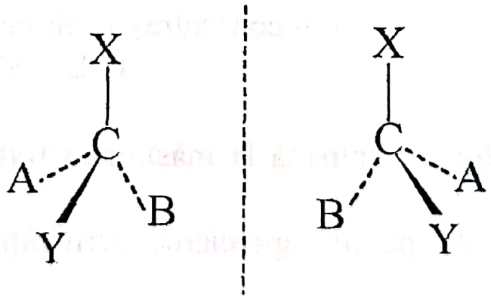
7. 7. POLIMERI OPTIC ACTIVI.

Se spune că un obiect este simetric atunci când, trecând un plan prin centrul său, jumătatea de deasupra planului se reflectă identic în cea de sub plan. De exemplu, în molecula clorurii de metilen, atomul de carbon tetraedric are un plan de simetrie ce cuprinde substituienţii identici:



În cazul în care planul de simetrie lipseşte şi la atomul de carbon tetraedric sunt ataşate patru grupări diferite, spunem că acel atom este asimetric.

Există situaţii în care două molecule pot fi asemănătoare din punct de vedere al atomilor constituienţi, dar structural se prezintă ca imaginea uneia în oglindă faţă de cealaltă. Astfel de perechi de molecule sunt denumite ***enantiomeri***.



oglinda

Pentru a face deosebirea dintre doi enantiomeri se foloseşte termenul de ***chiralitate.*** Chiralitatea se stabileşte folosind un standard arbitrar asimetric, o metodă de observaţie fizică, şi anume măsurarea activităţii optice cu lumină disimetric polarizată.Trecând un fascicul de lumină polarizată printr-un material asimetric, planul de polarizare va fi rotit. Materialul va fi optic activ, iar unghiul de rotaţie dintre cele două planuri de rotaţie, iniţială şi finală, se va numi rotaţie optică.

Scanned with OKEN Scanner

La perechile de enantiomeri puri, rotaţia planului luminii polarizate se face cu acelaşi unghi dar în sensuri contrarii. Când planul de polarizare va fi rotit în sensul acelor de ceas (observatorul fiind în faţa fasciculului de lumină rezultat), se spune că acel compus este ***dextrogir***. Compuşii ***levogiri*** vor roti planul luminii polarizate contrar mişcării acelor de ceas.

Polimerii optic activi sunt combinaţii macromoleculare ce au capacitatea de a roti planul luminii polarizate, în stare de soluţie, topitură sau sticlă transparentă. In general, aceşti polimeri conţin structuri disimetrice (chirale) care pot fi centri asimetrici (atomi de carbon cu substituienţi diferiţi), secvenţe antropoizomere sau porţiuni de lanţ cu structură de spirală (la acest tip de lanţ activitatea optică are legătură nu numai cu compoziţia unităţii structurale ci şi cu conformaţia macromoleculei).

Cei mai cunoscuţi polimeri optic activi sunt proteinele, polipeptidele, acizii nucleici şi polizaharidele. Mulţi polimeri optic activi pot fi sintetizaţi din monomeri optic activi şi prezintă deosebite proprietăţi mecanice sau de stabilitate termică.

Alţi polimeri optic inactivi pot fi modificaţi chimic, devenind optic activi şi găsindu-şi numeroase utilizări în tehnica cromatografică în gaz şi lichid, ca şi în chimia compuşilor macromoleculari chelaţi.

De asemenea o serie de polimeri optic activi pot fi utilizaţi drept matrici în sinteza asimetrică a altor polimeri.

Măsurătorile cantitative ale activităţii optice a compuşilor asimetrici se exprimă de obicei prin ***rotaţia specifică*** [α]

$$[\alpha]_D = \frac{\alpha \cdot 100}{l \cdot c}$$

unde : α = unghiul de rotaţie al planului luminii polarizate în grade
l = grosimea stratului soluţiei de polimer (dm)
c = concentraţia soluţiei de polimer (g la 100 ml soluţie)

Indicele D arată că lumina folosită la măsurarea rotaţiei este lungimea de undă a sodiului, egală cu 587 nm.

O altă noţiune folosită pentru aprecierea activităţii optice este ***rotaţia moleculară*** [ϕ]

$$[\phi] = \frac{[\alpha] \cdot M}{100}$$

unde M este masa unităţii structurale a polimerului

Deoarece rotaţia optică este funcţie de lungimea de undă la care se face determinarea, graficul dependenţei rotaţiei optice de lungimea de undă λ va fi o curbă denumită frecvent ***dispersia rotaţiei optice*** (D.O.R.).In cazul în care aceste

Scanned with OKEN Scanner

curbe au aspect normal, nu vor prezenta nici un minim şi nici un maxim, iar compusul nu va avea activitate optică. Dacă curbele au o formă sinusoidală, compusul prezintă activitate optică şi fenomenul poartă denumirea de ***efect Cotton***. Cercetarea acestui efect la polimerii optic activi oferă informaţii deosebit de preţioase privitor la conformaţia unor porţiuni de macromoleculă.

Scanned with OKEN Scanner

8.

SUMARUL PROPRIETĂȚILOR ESENȚIALE ALE POLIMERILOR

Materialul	Densitatea g/cm^3	Modulul de elasticitate GPa
Elastomeri	0,91 - 1,25	
-Acrilonitril-butadienă	0,98	0,007 - 0,024
-Stiren-butadienă	0,94	0,002 - 0,010
-Termoplastici	0,90 - 1,2	0,005 - 1,62
Rășini epoxidice	1,11 - 1,40	
Nylon 6,6	1,13 - 1,15	1,58 - 3,79
Fenoli	1,24 - 1,32	2,76 - 4,83
Policarbonați, PC	1,20	2,38
Poliesteri (termostabil)	1,04 - 1,46	2,07 - 4,41
Polieteretercetonă	1,30 - 1,32	
Polietilenă de mare densitate, HDPE	0,952 - 0,965	1,07 - 1,09
Polietilenă de mică densitate, LDPE	0,917 - 0,932	0,17 - 0,28
Polietilena de masă moleculară ultra - înaltă, UHMWPE	0,94	0,69
Polietilentereftalat, PET	1,29 - 1,40	2,8 - 4,1
Polimetil metacrilat PMMA	1,17 - 1,20	2,24 - 3,24
Polipropilena, PP	0.90 - 0,91	1,14 - 1,55
Polistiren,PS	1,04 - 1,05	2,28 - 3,28
Politetrafluoretilena, PTFE	2,14 - 2,20	0,40 - 0,55
Policlorura de vinil, PVC	1,30 - 1,58	2,40 - 2,41
Siliconi	0,97 - 2,50	62

Scanned with OKEN Scanner

(continuare)

Materialul	**Rezistența la curgere MPa**	**Rezistența la tracțiune Mpa**
Elastomeri -Acrilonitril-butadienă		
-Stiren-butadienă		12,4 - 20,7
-Termoplastici	25,5 - 30,3	0,7 - 30
Răşini epoxidice		27,6 - 90
Nylon 6,6	55,2 - 82,8	94,5
Fenoli		34,5 - 62,1
Policarbonaţi, PC	62,1	62,8 - 72,4
Poliesteri (termostabil)		41,4 - 89,7
Polieteretercetonă, PEEK	91,0	70,3 - 103,5
Polietilenă de mare densitate, HDPE	26,2 - 33,1	22,1 - 31,0
Polietilenă de mică densitate, LDPE	9,0 - 14,5	8,3 - 31,4
Polietilena de masă moleculară ultra - înaltă, UHMWPE	21,4 - 27,6	38.6 - 48,3
Polietilentereftalat, PET	59,3	48,3 - 72,4
Polimetil metacrilat PMMA	53,8 - 73,1	48,3 - 72,4
Polipropilena, PP	31,0 - 37,2	31,0 - 41,4
Polistiren, PS		35,9 - 51,7
Politetrafluoretilena, PTFE		20,7 - 34,5
Policlorura de vinil,PVC	40.7 - 44,8	40.7 - 51,7

Scanned with OKEN Scanner

Scanned with OKEN Scanner

(continuare)

Materialul	**Conductivitatea termică W/m - k**	**Coeficient de dilatare termică 10^{-6} (^{0}C)**
Elastomeri	0,14 - 0,25	500 - 800
-Acrilonitril-butadienă		
-Stiren-butadienă	0,25	660
-Termoplastici	0,15	120 - 252
Răşini epoxidice	0,19	81 - 117
Nylon 6,6	0,24	144
Fenoli	0,15	122
Policarbonaţi, PC	0,20	122
Poliesteri (termostabil)	0,17 - 0,22	100 - 180
Polieteretercetonă, PEEK		72 - 85
Polietilenă de mare densitate, HDPE	0,46 - 0,50	106 - 198
Polietilenă de mică densitate, LDPE	0,93	180 - 400
Polietilena de masă moleculară ultra - înaltă, UHMWPE		235 - 400
Polietilentereftalat, PET	0,14 - 0,15	117
Polimetil metacrilat PMMA	0,17 - 0,25	90 - 162
Polipropilena, PP	0,12	145 - 180
Polistiren,PS	0,13	90 - 150
Politetrafluoretilena, PTFE	0,25	126 - 216
Policlorura de vinil,PVC	0,15 - 0,21	90 - 180

(continuare)

Materialul	**Temperatura de tranziție sticloasă ^0C**	**Temperatura de topire ^0C**
Aramidă	375	640
Poliimidă	280 - 330	-
Poliamid-imidă	277 - 289	-
Policarbonați, PC	150	265
Polieteretercetonă	143	334
Poliacrilonitril	104	317
Polistiren		
-Atactic	100	-
-Izotactic	100	240
Policlorură de vinil	87	212
Polietilentereftalat	69	265
Nylon 6,6	57	265
Polimetilmetacrilat		
-Sindiotactic	3	105
-Izotactic	3	45
Polipropilenă		
-Izotactică	-10	175
-Atactică	-18	175
Polietilenă de mare densitate	-90	137
Polietilenă de mică densitate	-110	115
Politetrafluoretilenă	-97	327
Cauciuc siliconic	-123	-54

Scanned with OKEN Scanner

9.

CARACTERIZAREA PRINCIPALELOR MATERIALE POLIMERICE

9.1. INTRODUCERE

Materialele polimerice ocupă locul al doilea pe piaţa materialelor. Caracterizarea materialelor polimerice este prima bancă de date de care are nevoie un începător sau un antreprenor, inginerul tehnolog şi omul de ştiinţă care le imaginează şi le produce la nivel de laborator sau pilot. Utilizatorii de materiale polimerice se interesează întâi de proprietăţile, performanţele şi aplicaţiile în aproape oricare segment al vieţii noastre cotidiene: industria transporturilor, electronica şi electrotehnica, construcţiile civile şi industriale, industria textilă, comunicaţiile, industria alimentară şi a bunurilor de larg consum.

Înţelegerea şi alegerea inteligentă a materialului pentru o aplicaţie specifică determină, în ultimă instanţă, succesul în afaceri. Toate acestea ne-au determinat să acordăm spaţiul cel mai mare capitolului de caracterizare. Structura capitolului a fost adaptată scopului, cunoaşterii cât mai complete a principalelor materiale polimerice. Fiecare material este identificat uşor deoarece prezentăm întâi sinonimele, deseori numeroase şi generatoare de confuzii. Prezentăm apoi, doar schematic, elementele de caracterizare:

- structura moleculară;
- metodele de obţinere (de sinteză);
- proprietăţile mecanice, termice, optice şi comportamentul în mediul ambiant;
- tehnologiile de prelucrare;
- aplicaţiile.

Din această schemă, utilizatorul şi inginerul tehnolog îşi pot face o imagine suficient de bine documentată pentru a lua o decizie în activitatea lor. Sursele bibliografice, mai ales marile enciclopedii ale polimerilor, le permit acestora adâncirea cunoaşterii şi chiar aflarea detaliilor de care ar avea nevoie.

Scanned with OKEN Scanner

9.2. POLIOLEFINE

9.2.1. POLIETILENA, PE

Polietilenele constituie o familie de polimeri termoplastici:

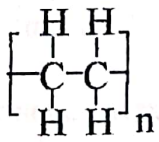
- polietilena de mică densitate, LDPE;
- polietilena liniară de mică densitate, LLDPE;
- polietilena de mare densitate, HDPE;

care au proprietăţi şi aplicaţii specifice.

Au totuşi câteva caracteristici generale comune:

- proprietăţi electrice excelente;
- excelentă stabilitate la apă;
- bună rezistenţă la solvenţi organici;
- sunt materiale translucide, uşoare, tenace şi flexibile.

Structura:



Sinteză-polimerizare

Se obţine prin mai multe procedee de polimerizare, de joasă şi înaltă presiune:

- polimerizarea etilenei la presiune înaltă conduce la obţinerea polietilenei de mică densitate, LDPE. Aceasta are o greutate moleculară mică şi o densitate de aproximativ 0,920g/cm^3; catenele sunt foarte ramificate,

Scanned with OKEN Scanner

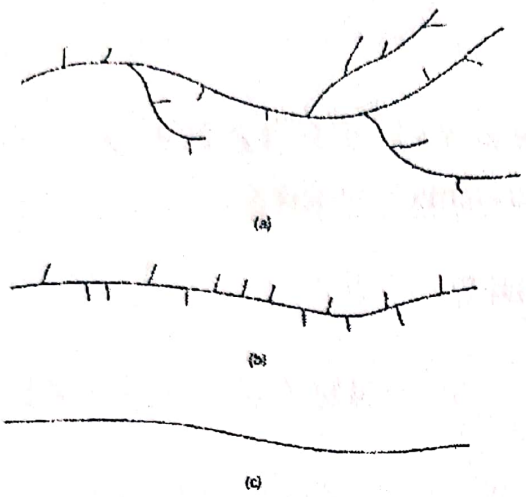
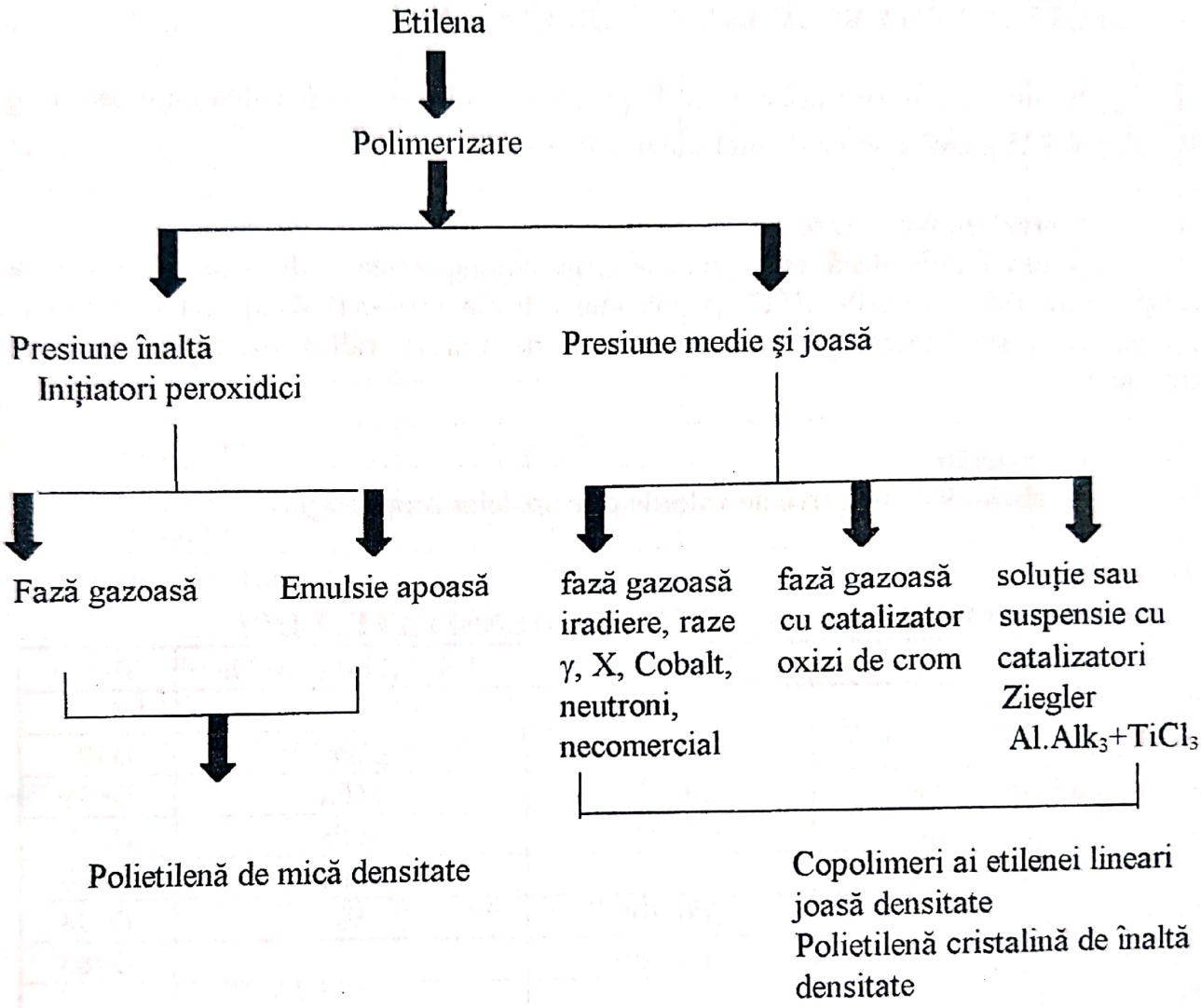


Fig. 9.1. Diferenţe între moleculele de
a. LDPE
b. LLDPE
c. HDPE

- polimerizarea etilenei la presiune medie şi joasă, folosind un catalizator de oxid de molibden sau trioxid de crom, conduce la obţinerea polietilenei de mare densitate, HDPE, în care catenele macromoleculare sunt drepte, neramificate.
- polimerizarea Zigler-Natta, utilizând drept catalizatori compuşi de titan şi conducând reacţia la presiune atmosferică, are ca rezultat polietilena de mare densitate, HDPE, având densitatea de 0,940g/cm^3. Au fost produse mai târziu polietilene HDPE cu densitatea cuprinsă între 0,958 şi 0,965 g/cm^3, lineare şi cu un înalt grad de cristalinitate.
- în 1960 au fost puse la punct procese de polimerizare capabile să producă polietilenă în fază gazoasă, care nu au nevoie de nici un solvent, utilizând un catalizator pe bază de oxid de crom.
- în 1977 a apărut o nouă tehnologie, bazată pe procesul fazei gazoase de mare densitate care conduce la producerea polietilenei de joasă densitate, în condiţii de joasă presiune.
- în 1977 polietilena a început să fie produsă şi printr-un proces bazat pe catalizatori Ziegler-Natta, la presiune joasă, utilizând tehnologia de la răşinile de înaltă densitate. A rezultat polietilena liniară de joasă densitate, LLDPE, având catene drepte cu ramificaţii scurte.

În rezumat, polimerizarea etilenei poate fi realizată prin următoarele tipuri de sinteză:

Scanned with OKEN Scanner



Trebuie subliniat faptul că, la polimerizarea etilenei în cataliză heterogenă, un rol important îl joacă suprafaţa catalizatorului. Oxidul metalic sau halogenura are nevoie de o suprafaţă mare electroacceptoare, capabilă să absoarbă monomerul. Alchil metalul are rolul de a forma "liantul" între suprafaţa catalizatorului şi monomerul adsorbit.

Scanned with OKEN Scanner

9.2.2. POLIETILENA DE JOASĂ DENSITATE, LDPE

Se numeşte uneori polietilenă de presiune înaltă. Are densitatea cuprinsă între 0,915 şi 0,925 g/cm^3 şi greutate moleculară de 4×10^6.

Sinteză-polimerizare

Această polietilenă este produsă prin polimerizarea radicalică a etilenei la temperatură ridicată (150-300°C) şi presiune ridicată (103-345MPa). Ca iniţiatori ai polimerizării se folosesc peroxizi. Acest tip de sinteză ridică probleme de utilaj tehnologic.

Proprietăţi

În tabelul 9.1. sunt trecute valorile principalelor proprietăţi.

Tabel 9.1.
Materialul: POLIETILENA DE JOASĂ DENSITATE, LDPE

Proprietatea	Valoarea	Unităţi de măsură	Testul
Proprietăţi mecanice			
Densitatea	0,915-0,935	g/cm^3	D792
Rezistenţa la tracţiune	6,9-17,2	MPa	D638
Modulul de elasticitate	138-310	MPa	D638
Modulul de încovoiere		MPa	D790
Alungirea la rupere	100-700	%	D638
Duritatea	D 45-60		D785
Proprietăţi termice			
Deflecţia T @ 264 psi		°C	D648
Deflecţia T @ 66 psi	41-44	°C	D648
Punctul de înmuiere Vicat	90-102	°C	D1525
Indicele UL de temperatură		°C	UL746B
Flamabilitatea UL			UL94
Coeficientul de dilatare termică liniară	180-396×10^{-6}	mm/mm/°C	D696
Proprietăţi de mediu			
Absorbţia apei	<0,01	%	D570
Claritatea	translucid	% transmisie	D1003
Dezagregarea în aer liber		%	D1435
Rezistenţe chimice			

Scanned with OKEN Scanner

-la acizi slabi	nu este atacată		D543
-la acizi tari	minim atacată		D543
-la alcalii slabe	nu este atacată		D543
-la alcalii tari	nu este atacată		D543
-la solvenţi cu greutate moleculară scăzută	minim atacată		D543
-la alcooli	nu este atacată		D543
Proprietăţi electrice			
Rezistenţa dielectrică		kV/mm	D149
Constanta dielectrică	2,2		D150
Factorul de putere	0,0003		D150
Alte proprietăţi			
Punctul de topire	106-112	°C	D3418
Temperatura de tranziţie sticloasă	-126	°C	D3418

Din acest tabel remarcăm:

- LDPE are un interval larg de topire (106-112°C);
- temperatura de tranziţie sticloasă, Tg, se găseşte mult sub temperatura camerei.

Aplicaţii

Acest material are un bun echilibru între proprietăţile mecanice şi optice. Are câteva avantaje:

- se prelucrează uşor;
- are un cost scăzut;
- poate fi produs prin diverse metode.

Este unul din materialele plastice cu cel mai mare volum de vânzare din lume. Sub formă de folii se foloseşte pentru producerea de ambalaje din industria alimentară: saci, pungi, pahare. Containere obţinute prin tehnologia de formare prin suflare se folosesc pentru lapte şi chimicale. Produse sunt obţinute şi prin injecţie: veselă, jucării etc. Se utilizează pe scară largă pentru învelirea cablurilor şi a sârmelor. Ca spumă se utilizează sub numele de "burete", ca material de amortizare în ambalaje şi ca saltele.

Tehnologii de prelucrare

- formare prin injecţie;
- extrudere;
- formare de spume;
- formare rotativă.

Scanned with OKEN Scanner

9.2.3. POLIETILENA LINIARĂ DE JOASĂ DENSITATE, LLDPE

Este un termoplastic care poate fi prezentat ca un copolimer etilenă/α-olefină, având o structură moleculară liniară, cu ramificaţii scurte. Este un material dur şi tenace. Reprezintă 20% din totalul de polietilene comerciale.

Sinteză-polimerizare

Se obţine printr-un proces de copolimerizare a etilenei şi a unui monomer (1-butena, 1-hexena sau 1-octena) în prezenţa unui catalizator. Mai exact, etilenă gazoasă, hidrogen, un catalizator pe bază de titan şi un comonomer (1-butenă) alimentează continuu un reactor în pat fluidizat. Se obţine un produs sub formă de pulbere.

Proprietăţi

În tabelul 9.2. sunt consemnate proprietăţile esenţiale ale LLDPE.

Tabel 9.2.
Materialul: POLIETILENĂ LINIARĂ DE JOASĂ DENSITATE, LLDPE

Proprietatea	Valoarea	Unităţi de măsură	Testul
Proprietăţi mecanice			
Densitatea	0,910-0,925	g/cm^3	D792
Rezistenţa la tracţiune	14-21	MPa	D638
Modulul de elasticitate	137-186	MPa	D638
Modulul de încovoiere	248-365	MPa	D790
Alungirea la rupere	200-1200	%	D638
Duritatea	C73, D45, D47-53		D785
Proprietăţi termice			
Deflecţia T @ 264 psi		°C	D648
Deflecţia T @ 66 psi	6-66	°C	D648
Punctul de înmuiere Vicat	80-94	°C	D1525
Indicele UL de temperatură		°C	UL746B
Flamabilitatea UL			UL94
Coeficientul de dilatare termică liniară	$160\text{-}198\times10^{-6}$	mm/mm/°C	D696
Proprietăţi de mediu			
Absorbţia apei	<0,01	%	D570
Claritatea		% transmisie	D1003

Scanned with OKEN Scanner

Dezagregarea în aer liber		%	D1435
Rezistențe chimice			
-la acizi slabi	nu este atacată		D543
-la acizi tari	minim atacată		D543
-la alcalii slabe	nu este atacată		D543
-la alcalii tari	nu este atacată		D543
-la solvenți cu greutate moleculară scăzută	nu este solubilă		D543
-la alcooli	nu este solubilă		D543
Proprietăți electrice			
Rezistența dielectrică		kV/mm	D149
Constanta dielectrică	2,3		D150
Factorul de putere	<0,005		D150
Alte proprietăți			
Punctul de topire	125	°C	D3418
Temperatura de tranziție sticloasă	-130	°C	D3418

Se remarcă valori foarte bune pentru o gamă largă de proprietăți:

- este chimic un material inert;
- este rezistent la solvenți, acizi şi alcalii;
- are caracteristici dielectrice bune;
- poate fi stabilizat convențional contra radiațiilor UV.

Aplicații

Datorită rezistenței foarte bune, LLDPE a apărut în anii '70 ca o nouă generație de polietilene. Răşinile LLDPE au aplicații sub următoarele forme:

- folii;
- filme subțiri de acoperire;
- produse de formare;
- produse de extrudere.

Filmele din LLPDE sunt foarte performante în domeniul ambalajelor din cauza rezistenței foarte bune a cordoanelor de lipire.

Produsele acoperite prin extrudere (hârtie sau folii de aluminiu) cu un strat subțire de polimer topit asigură o bună rezistență la apă şi grăsimi. Polimerul are o bună adezivitate la substrat.

Scanned with OKEN Scanner

Produsele fabricate prin injecţie includ:containere pentru alimente, containere pentru deşeuri alimentare, găleţi, oale, cuve etc.

Produsele fabricate prin formare rotativă includ: containere maritime, bazine de stocare, mobilier pentru exterior.

Produsele fabricate prin extrudare includ:materiale pentru protejarea conductelor şi a cablurilor telefonice subterane, datorită flexibilităţii bune şi a tenacităţii, la temperatură scăzută.

Tehnologii de prelucrare

- suflarea şi extruderea filmelor subţiri;
- formarea prin injecţie;
- formarea rotativă;
- acoperirea prin extrudere;
- termoformarea.

Nici una din aceste tehnologii nu se desfăşoară fără rafinamente tehnologice specifice şi cu unele dificultăţi, mai ales în probleme reologice. Comportarea reologică a unei răşini este un indicator al procesabilităţii sale. De aici a rezultat că LLDPE este mai greu de prelucrat prin extrudere. Totuşi LLDPE posedă o foarte bună combinaţie de proprietăţi, ceea ce le face mai performante ca celelalte polietilene, în anumite domenii.

9.2.4. POLIETILENA DE MARE DENSITATE, HDPE

Este un material termoplastic, parţial cristalin, parţial amorf, cu densitatea cuprinsă între 0,941 şi 0,967 g/cm^3. La viteză mică de răcire, din topitură se obţin produse cu cristalinitate mai mare. Cristalinitatea HDPE variază între 50 şi 80%. Pe măsură ce greutatea moleculară a polietilenei creşte, nu pot cristaliza catene polimerice lungi, ceea ce conduce la o cristalinitate scăzută, care, la rândul ei, reduce densitatea HDPE.

Sinteză-polimerizare

HDPE se obţine printr-un proces condus la presiune joasă, sub 14MPa, deseori sub 7MPa, în comparaţie cu presiunea de 70MPa necesară pentru sinteza LDPE.

Polimerizarea HDPE se poate face prin trei procedee distincte:

- în soluţie;
- în suspensie;
- din fază gazoasă.

Performanţele polimerilor obţinuţi, chiar dacă au aceeaşi densitate, distribuţie de masă moleculară sau interval de topire, diferă în funcţie de procesul de sinteză

Scanned with OKEN Scanner

utilizat. Catalizatorii sunt oxizi ai metalelor tranziţionale, de tip Ziegler-Natta. Pe durata procesului de polimerizare se obţin molecule polimerice de lungimi foarte diferite, adică produse cu greutate moleculară diferită. Distribuţia greutăţii moleculare se notează cu MWD. Dacă într-un HDPE, MWD are o distribuţie largă, atunci scad valorile pentru rezistenţa la impact, tenacitatea la temperatură scăzută şi rezistenţa la încovoiere.

Proprietăţi

În tabelul 9.3. sunt consemnate proprietăţile esenţiale ale HDPE, în care observăm două corelaţii între densitate şi proprietăţi:

(a)

- cresc odată cu *creşterea densităţii*:
- modulul de elasticitate;
- rigiditatea;
- rezistenţa la fluaj;
- impermeabilitatea;
- rezistenţa la abraziune
- duritatea.

(b)

- cresc odată cu *scăderea densităţii*:
- rezistenţa la impact;
- flexibilitatea.

Remarcăm:

- rigiditatea mai ridicată a HDPE în comparaţie cu LPDE şi LLDPE.
- proprietatea de a fi o bună barieră împotriva umezelii;
- o bună comportare sub sarcină;
- o bună rezistenţă chimică;
- o bună stabilitate termică în intervalul de temperatură de la -40 la 316°C.

Aplicaţii

Ambalaje pentru produse alimentare, din cauza impermeabilităţii la umezeală, cu precizarea că au o permeabilitate pentru oxigen. Se utilizează şi pentru producerea pungilor pentru lapte şi a buteliilor pentru alte lichite alimentare sau cutii pentru margarină etc.

Ambalajele pentru multe chimicale industriale: containere, bidoane, vase diverse. Cu câteva îmbunătăţiri (tratamente de suprafaţă prin sulfonare sau fluorurare) materialul se poate utiliza pentru construcţia de cisterne pentru transprtul benzinei.

Scanned with OKEN Scanner

Tabel 9.3.
Materialul: POLIETILENĂ DE MARE DENSITATE, HDPE

Proprietatea	Valoarea	Unități de măsură	Testul
Proprietăți mecanice			
Densitatea	0,941-0,967	g/cm^3	D792
Rezistența la tracțiune	18,6-30,3	MPa	D638
Modulul de elasticitate		MPa	D638
Modulul de încovoiere	689-1654	MPa	D790
Alungirea la rupere	100-1000	%	D638
Duritatea			D785
Proprietăți termice			
Deflecția T @ 264 psi		°C	D648
Deflecția T @ 66 psi	65-93	°C	D648
Punctul de înmuiere Vicat	126-130	°C	D1525
Indicele UL de temperatură		°C	
Flamabilitatea UL			
Coeficientul de dilatare termică liniară	$108\text{-}198x10^{-6}$	mm/mm/°C	D696
Proprietăți de mediu			
Absorbția apei		%	D570
Claritatea		% transmisie	D1003
Dezagregarea în aer liber		%	D1435
Rezistențe chimice			
-la acizi slabi	nu este atacată		D543
-la acizi tari	Minim atacată		D543
-la alcalii slabe	nu este atacată		D543
-la alcalii tari	nu este atacată		D543
-la solvenți cu greutate moleculară scăzută	Minim atacată		D543
-la alcooli	nu este atacată		D543
Proprietăți electrice			
Rezistența dielectrică	15,7-23,6	kV/mm	D149
Constanta dielectrică	2,2-3,0		D150
Factorul de putere	0,00005-0,003		D150
Alte proprietăți			

Scanned with OKEN Scanner

Punctul de topire		°C	D3418
Temperatura de tranziţie sticloasă		°C	D3418

Produsele obţinute prin injecţie includ: vitrine pentru păstrarea băuturilor, cutii pentru pâine, grătare de aerisire etc. Foliile subsecvent termoformate se utilizează pentru construcţii nautice: canoe, bărci.

Tehnologii de prelucrare

Filmele de HDPE se obţin prin tehnologiile:

- extrudere;
- suflare.

Poate fi prelucrată prin extrudere sub formă de folii şi profile. Se prelucrează de asemenea, sub formă de spume.

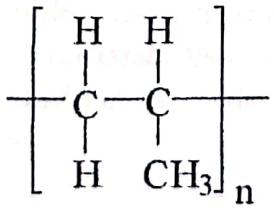
Tehnologiile generale de prelucrare sunt următoarele:

- injecţie;
- extrudere;
- termoformare;
- formare de spume.

9.2.5. POLIPROPILENA, PP

Este un material termoplastic interesant prin combinarea câtorva proprietăţi: bună rezistenţă chimică şi termică, bune proprietăţi mecanice şi electrice, cu o prelucrare uşoară.

Structura:



Sinteză-polimerizare

Scanned with OKEN Scanner

Sinteză-polimerizare

Polimerizarea polipropilenei cu procent ridicat de cristalinitate şi aplicabilitate tehnică se realizează numai cu ajutorul catalizatorilor organometalici ce conţin centre active de polimerizare (catalizator Ziegler) şi asigură o creştere regulată, geometrică a lanţului macromolecular.

Polimerizarea în suspensie, în diluant lichid hidrocarbonat (de exemplu, hexanul sau heptanul) este cea mai răspândită metodă pentru producerea de polipropilenă industrială. Polipropilena de înaltă puritate este trimisă în reactor unde se găseşte diluantul, concomitent cu o suspensie de particule solide de catalizator. Reacţia se desfăşoară la $50-80^{\circ}C$ şi 5-20 atmosfere presiune. Se obţine un polimer cristalin, fin granular.

Polimerizarea în bloc, adică în lichidul monomer, este şi ea răspândită. Întrucât polipropilena este un gaz în condiţii normale, polimerizarea cu monomerul lichid se realizează la o presiune ridicată (1,7-3,5MPa) şi la o temperatură de $45-80^{\circ}C$. Polipropilena lichidă este trimisă continuu în reactor, odată cu un sistem catalitic de înaltă activitate şi stereospecificitate. Produsul este o suspensie concentrată în polipropilenă. După uscare, se obţine o pulbere care este trimisă mai departe la peletizare. Atât la polimerizarea în suspensie, cât şi în procedeul polimerizării în bloc, agentul de control al masei moleculare este hidrogenul.

Polimerizarea din fază de vapori este o tehnologie modernă. Se obţine un produs care conţine reziduuri de titan şi aluminiu.

Există şi alte tehnologii bazate mai ales pe catalizatori de tip Ziegler, cu îmbunătăţiri specifice diferitelor firme care produc polipropilenă.

Pentru îmbunătăţirea temperaturii de rezistenţă la impact, polipropilena se amestecă cu elastomeri sau se copolimerizează cu etilena.

Proprietăţi

Prin polipropilenă înţelegem o familie de materiale polimere în care proprietăţile diferă de la o specie la alta, depinzând de tipul de polimer: homopolimer, copolimer cu textură neordonată sau copolimer bloc. Proprietăţile sunt determinate şi de variaţia masei moleculare, de gradul de cristalinitate şi de aditivi. În tabelul 9.4. se prezintă valorile proprietăţilor esenţiale ale unei polipropilene.

Scanned with OKEN Scanner

Tabel 9.4.
Materialul: POLIPROPILENĂ PRO-FAX 6523

Proprietatea	Valoarea	Unități de măsură	Testul
Proprietăți mecanice			
Densitatea	0.903	g/cm^3	D792
Rezistența la tracțiune	35,5	MPa	D638
Modulul de elasticitate	1380	MPa	D638
Modulul de încovoiere	1690	MPa	D790
Alungirea la rupere		%	D638
Duritatea	100		D785
Proprietăți termice			
Deflecția T @ 264 psi	55	°C	D648
Deflecția T @ 66 psi	101	°C	D648
Punctul de înmuiere Vicat	154	°C	D1525
Indicele UL de temperatură	115	°C	UL746B
Flamabilitatea UL	HB		UL94
Coeficientul de dilatare termică liniară	90×10^{-6}	mm/mm/°C	D696
Proprietăți de mediu			
Absorbția apei	<0,03	%	D570
Claritatea		% transmisie	D1003
Dezagregarea în aer liber		%	D1435
Rezistențe chimice			
-la acizi slabi	excelentă		D543
-la acizi tari	variază cu acidul		D543
-la alcalii slabe	excelentă		D543
-la alcalii tari	bună		D543
-la solvenți cu greutate moleculară scăzută	se umflă la solvenți nepolari; excelentă la solvenți polari		D543
-la alcooli	excelentă		D543
Proprietăți electrice			
Rezistența dielectrică	24-28	kV/mm	D149
Constanta dielectrică	2,25		D150
Factorul de putere	0,0003		D150
Alte proprietăți			

Scanned with OKEN Scanner

Punctul de topire	164	°C	D3418
Temperatura de tranziţie sticloasă	-20	°C	D3418

Remarcăm câteva proprietăţi care determină aplicaţii importante ale PP:

- excelentă rezistenţă chimică;
- absorbţia de apă practic nulă;
- densitate mică;
- rezistenţă termică foarte bună;
- punct de topire ridicat;
- un raport bun rigiditate/tenacitate;
- proprietăţi dielectrice foarte bune;
- PP poate fi turnată şi sudată;
- preţ scăzut pe unitate de volum.

Aplicaţii

Aplicaţiile sunt specifice tehnologiilor prin care sunt prelucrate.

Produse prelucrate prin suflare:

- containere medicale;
- ambalaje comune.

Produse de extrudere

- fibre, fire şi cabluri;
- acoperiri;
- filme subţiri;
- conducte;
- foi.

Produse de injecţie:

- aparate şi dispozitive;
- mobilă;
- carcase;
- ambalaje;
- containere;
- jucării.

Industria textilă, mai ales a covoarelor, ocupă primul loc în utilizarea firelor şi filamentelor de PP (textile ţesute şi neţesute, covoare, mochete, interioare pentru automobile, gazon sintetic). De asemenea, se fabrică fumituri pentru confecţii, prosoape, bandaje diverse, sfoară, aţă, draperii, batiste şi încă multe altele.

Scanned with OKEN Scanner

A doua piaţă a produselor din filme de PP este industria ambalajelor (pentru produse alimentare şi tutun).

Produsele obţinute prin injecţie includ în primul rând carcasele pentru acumulatori auto, care ocupă 80-90% din acest segment de piaţă. De asemenea, se produc containere, carcase de frigider, de termos, cutii diverse pentru alimente, componente pentru maşini de spălat, agitatoare în vase de reacţie, tuburi, valve, carcase de pompe, seringi de unică folosinţă şi vase medicale care pot rezista în condiţii de sterilizare în autoclavă sau de sterilizare prin iradiere.

Tehnologii de prelucrare

Polipropilena poate fi prelucrată prin următoarele tehnologii:

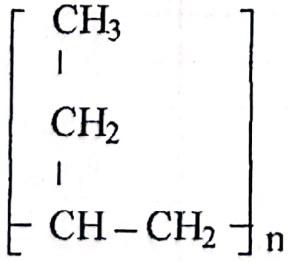
- prin injecţie;
- prin extrudere-tragere convenţională;
- prin turnare şi sudare;
- prin suflare;
- prin termoformare.

9.2.6. POLIBUTILENA sau POLI 1-BUTENA (PB)

sinonim: Duraflex

Este o poliolefină termoplastică apărută comercial în 1969. Primele utilizări au fost în domeniul fabricării de conducte, domeniu rămas preferenţial pentru PB până astăzi.

Structura:

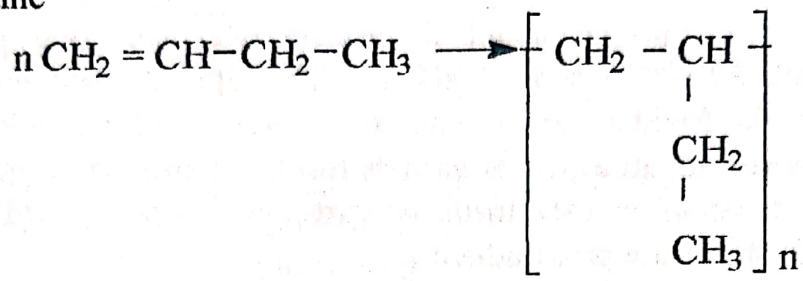


Sinteză

Se obţine prin polimerizare stereospecifică în cataliză Ziegler-Natta a monomerului 1-butenă. Catalizatorul se prepară din $TiCl_4$ şi $Al(C_4H_5)_3$ (tetraclorură de titan şi trietilaluminiu) în hexan la temperatura camerei, sub agitare şi în atmosferă de azot. Monomerul se introduce treptat, iar vâscozitatea creşte pe măsura formării

Scanned with OKEN Scanner

polimerului. Se mai adaugă hexan pentru diluţie. După 3 ore, polimerul se gelifiază în alcool etilic



Proprietăţi

Poate exista în formă izotactică şi sindiotactică.

Forma izotactică este un polimer înalt cristalin ce prezintă forme interesante de polimorfism a stării cristaline. Astfel, cristalizarea peste 90°C se face în sistem hexagonal, în timp ce la temperatura camerei 5% va cristaliza tetragonal, iar restul în sistemul ortorombic. La 58°C structura PB este de monocristal, în sistem ortorombic.

Forma sindiotactică este forma obişnuită sub care rezultă PB din sinteză. Raza moleculară 50.000-100.000.

În tabelul 9.5. sunt prezentate principalele proprietăţi ale PB.

Tabel 9.5.
Material: POLIBUTILENĂ

Proprietatea	**Valoarea**	**Unităţi de măsură**	**Testul**
Proprietăţi mecanice			
Densitatea	0.93-0,94	g/cm^3	D792
Rezistenţa la tracţiune	32-35	MPa	D638
Modulul de elasticitate	290-295	MPa	D638
Modulul de încovoiere	375-380	MPa	D790
Alungirea la rupere	273-300	%	D638
Duritatea	60		D785
Proprietăţi termice			
Deflecţia T @ 264 psi	54-60	°C	D648
Deflecţia T @ 66 psi	102-113	°C	D648
Punctul de înmuiere Vicat	112-114	°C	D1525
Indicele UL de temperatură		°C	UL746B
Flamabilitatea UL	HB		UL94

Scanned with OKEN Scanner

Coeficientul de dilatare termică liniară	0,000013	mm/mm/°C	D696
Proprietăţi de mediu			
Absorbţia apei	<0,03	%	D570
Claritatea		% transmisie	D1003
Dezagregarea în aer liber	Se pigmentează în negru	%	D1435
Rezistenţe chimice			
-la acizi slabi	Neatacat		D543
-la acizi tari	Minim la slab		D543
-la alcalii slabe	Neatacat		D543
-la alcalii tari	neatacat		D543
-la solvenţi cu greutate moleculară scăzută	Depinde de solvent şi temperatură		D543
-la alcooli	Neatacat		D543
Proprietăţi electrice			
Rezistenţa dielectrică		kV/mm	D149
Constanta dielectrică	2,5		D150
Factorul de putere	0,0005		D150
Alte proprietăţi			
Punctul de topire	120-124	°C	D3418
Temperatura de tranziţie sticloasă	-20 la -25	°C	D3418

Se remarcă:

- bune proprietăţi mecanice care se menţin la temperaturi ridicate;
- excelentă flexibilitate şi rezistenţă la fluaj;
- rezistenţă bună la medii agresive;
- filme subţiri din PB au bună rezistenţă la străpungere electrică, la rupere, la impact etc.

Aplicaţii

Aplicaţia cea mai importantă este în domeniul construcţiei de conducte. Conducte de mare diametru din PB se utilizează pentru transportul materialelor abrazive şi corozive la temperaturi ridicate din industria minieră şi chimică.

Scanned with OKEN Scanner

Filmele subţiri de PB se folosesc pentru acoperirea suprafeţei containerelor maritime, a ambalajelor de produse agricole, a tablelor industriale diverse. Materialele PB au ca principal avantaj în construcţia conductelor, flexibilitatea, tenacitatea şi rezistenţele la fluaj, la produse chimice şi la abraziunea umedă.

Tehnologii de prelucrare

Tabelul 9.6. prezintă modalităţile tehnologice optime de prelucrare subliniind avantajele fiecărei tehnici.

Tabel 9.6.
Materialul: POLIBUTILENĂ

Proces	A	B	C
Turnare prin injecţie	X		
Extrudere	X		
Termoformare			X
Spumă		X	
Înmuiere			
Turnare rotativă	X		
Pudră			X
Turnare prin transfer		X	
Formare mecanică		X	
Aruncare		X	
Pulverizare în flamă	X		

- A - tehnică uzuală
- B - tehnică posibilă dar cu dificultăţi
- C - utilizată uneori, doar în circumstanţe speciale

Conductele din PB se fabrică prin extrudere convenţională. Conductele pot fi sudate fie prin fuziune termică, fie legate prin fiting mecanic.

9.2.7. POLISTIRENUL, PS

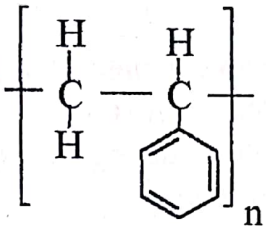
Este un material termoplastic necristalin, format din macromolecule lineare, neramificate foarte lungi, cu o greutate moleculară de ordinul sutelor de mii sau al milioanelor. Este un material alb, transparent, bun izolator electric. A apărut ca produs comercial în 1937.

Scanned with OKEN Scanner

Varietăţi:

- polistirenul incolor de uz general, GPPS;
- polistirenul de înaltă rezistenţă la impact, HIPS (în adaos 1-10% cu polimeri ai dienelor);
- polistirenul de medie rezistenţă la impact, MIPS.

Structura:



Sinteză-polimerizare

Polistirenul se obţine prin polimerizarea termică (încălzire) a stirenului, în prezenţa unui catalizator sau în absenţa sa, dacă stirenul nu este amestecat cu inhibitori de polimerizare. Polimerizarea poate avea loc:

- în soluţie de etilbenzen, care are rolul de a prelua o parte din căldura reacţiei exoterme de polimerizare;
- în suspensie de monomer în mediu apos;
- polimerizare în masă, deşi a fost prima metodă aplicată, este dificil de realizat în volume mari. În plus, polistirenul ce se formează este solubil în monomerul nereacţionat.

Proprietăţi

Proprietăţile esenţiale ale polistirenului de uz general sunt prezentate în tabelul 9.7. Polistirenul de uz general este un material amorf, dur, transparent şi lucios. Este unul dintre cele mai rigide materiale plastice. Polistirenul HIPS este un material ductil, dar la temperaturi scăzute devine mai rigid şi mai puţin rezistent la impact.

Dintre celelalte proprietăţi sunt de semnalat câteva:

- polistirenul este rezistent la acizii anorganici şi organici, la baze şi săruri anorganice;
- nu absoarbe şi nu reacţionează cu produse alimentare, băuturi, produse farmaceutice, săpunuri şi detergenţi;
- este relativ impermeabil pentru vapori de apă, ceea ce permite utilizarea polistirenului în industria ambalajelor (30% din consumul de polistiren), mai ales pentru produse alimentare;

Scanned with OKEN Scanner

- o valoare ridicată a transmisiei luminii;
- lumina din spectrul vizibil este transmisă prin GPPS între 88 şi 91%, dar numai 10% în domeniul ultraviolet. În infraroşu transmisia este din nou ridicată, 70-90%;
- polistirenul GPPS rezistă bine la doze repetate de sterilizare medicală prin metoda radiaţiilor de înaltă energie;
- chiar sub temperatura Tg, polistirenul devine extensibil cu câteva sute de procente.

Aplicaţii

Din valorile proprietăţilor mecanice şi fizice menţionate, dar şi din uşurinţa şi rapiditatea cu care polistirenul poate fi prelucrat, rezultă aplicaţiile sale:

- GPPS se utilizează pentru construirea de lentile şi alte componente optice;
- containere, cutii, casete pentru delicatese, căni, tăvi;
- pentru dispozitive diverse, echipamente pentru comunicaţii;
- componente din industria electronică (din cauza comportării dielectrice foarte bune);
- componente din industria aparatelor de frig;
- casete, camere stereo, radio şi TV;
- jucării, obiecte de recreaţie;
- mobilier;
- structuri în construcţii civile.

Principalele avantaje pentru utilizarea polistirenului în diverse domenii sunt următoarele:

- densitatea scăzută, adică apropiată de densitatea apei, cu 14% mai mică decât a oţelului şi cu 40% mai mică decât a sticlei;
- preţ scăzut per unitate de greutate;
- transparenţă foarte bună;
- rigiditatea foarte bună;
- se deformează greu sub sarcină;
- bun izolator electric;
- rezistenţă chimică bună.

Tabel 9.7.
Materialul: POLISTIREN

Proprietatea	Valoarea	Unităţi de măsură	Testul
Proprietăţi mecanice			
Densitatea	1,04-1,05	g/cm^3	D792

Scanned with OKEN Scanner

Rezistență la tracțiune	32,4-56,5	MPa	D638
Modulul de elasticitate	3103-3276	MPa	D638
Modulul de încovoiere	3103-3448	MPa	D790
Alungirea la rupere	1,2-3,6	%	D638
Duritatea	M 60-M 84		D785
Proprietăți termice			
Deflecția T @ 264 psi	76-108	°C	D648
Deflecția T @ 66 psi	82-112	°C	D648
Punctul de înmuiere Vicat	90-108	°C	D1525
Indicele UL de temperatură	50	°C	UL746B
Flamabilitatea UL	nu la V-0		UL94
Coeficientul de dilatare termică liniară	$5\text{-}8{,}5\times10^{-5}$	mm/mm/°C	D696
Proprietăți de mediu			
Absorbția apei	0,01-0,03	%	D570
Claritatea	88-91	% transmisie	D1003
Dezagregarea în aer liber		%	D1435
Rezistențe chimice			
-la acizi slabi			D543
-la acizi tari			D543
-la alcalii slabe			D543
-la alcalii tari			D543
-la solvenți cu greutate moleculară scăzută			D543
-la alcooli			D543
Proprietăți electrice			
Rezistența dielectrică	19,7	kV/mm	D149
Constanta dielectrică	2,54		D150
Factorul de putere	0,0002		D150
Alte proprietăți			
Punctul de topire		°C	D3418
Temperatura de tranziție sticloasă	74-110	°C	D3418

Scanned with OKEN Scanner

Tehnologii de prelucrare

Cele mai obişnuite metode de prelucrare a polistirenului sunt injecţia şi extruderea. Se mai folosesc: termoformarea şi compresia-transferul, iar în circumstanţe speciale turnarea.

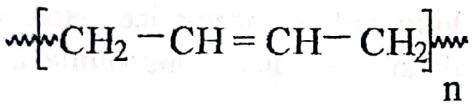
Scanned with OKEN Scanner

9.3. POLIDIENE

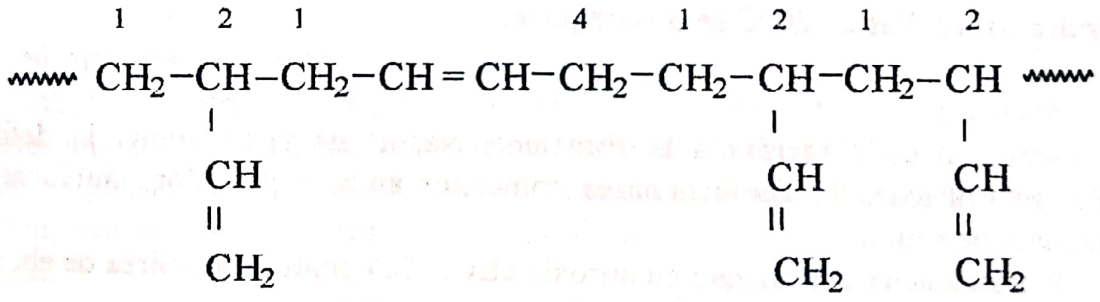
9.3.1. POLIBUTADIENA

Este un material cauciucos, în mare măsură amorf, cunoscut şi sub denumirea de butadienă-sodiu sau răşină SKB.

Structura:



Teoretic aşa ar trebui să arate o polibutadienă lineară. Totuşi, studiile efectuate prin degradarea oxidativă cu ozon a polibutadienei au dovedit că 50-80% din meri prezintă o structură 1,2 şi nu 1,4. Astfel lanţul va prezenta mai multe duble legături în catenele laterale decât în cea principală.



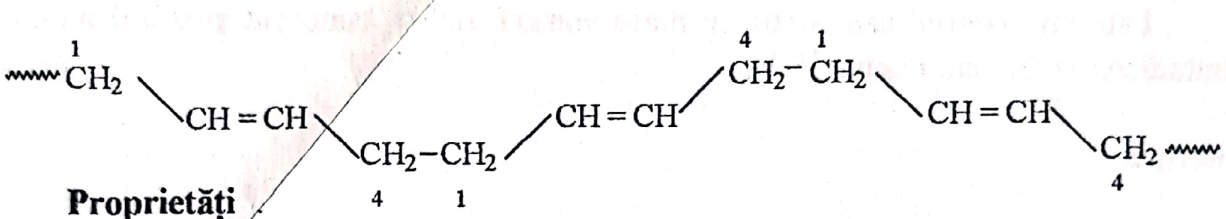
Sinteză-polimerizare

Polibutadiena liniară se sintetizează prin termopolimerizarea radicalică a butadienei la temperaturi de până la 90°C în prezenţa sodiului metalic. Polimerizarea se poate conduce în:

- fază gazoasă pentru monomer, în diluţie cu gaz inert (procedeu cu durată foarte mare, mai mare de 120 ore);
- suspensie;
- emulsie în prezenţa emulgatorilor şi a unor coloizi de protecţie, reduce temperatura de polimerizare la 40°C şi timpul de reacţie la 10-15 ore. În afara sodiului metalic, catalizatorii de polimerizare mai pot fi: peroxizi, persulfaţi, oxizi ai metalelor grele.

Scanned with OKEN Scanner

Polibutadiena cu structură stereoregulată se poate obţine şi în emulsie apoasă cu catalizatori de sodiu. În această situaţie, polimerizarea se produce cu structuri preferenţial 1,4-trans-butadienă.



Proprietăţi

Polibutadiena liniară este solubilă în hidrocarburi aromatice, eter, dioxan, piridină, sulfură de carbon, parţial solubilă în alcooli, acetonă şi insolubilă în apă şi alcooli inferiori.

Are o structură preferenţial amorfă.

Masa moleculară 25.000-450.000.

Vulcanizarea polibutadienei se poate efectua cu sulf în prezenţa disulfurii de tetrametiltiuran sau cu peroxizi, trinitrobenzen etc. Vulcanizarea polibutadienei are rolul de a creşte rezistenţa la oxidare şi la solvenţi.

Încălzită la 190-200°C, polibutadiena poate realiza o autovulcanizare fără sulf-termovulcanizare. Peste 220°C se descompune.

Aplicaţii

Având o bună rezistenţă la abraziune, elasticitate şi rezistenţă la deformaţii repetate, se utilizează la confecţionarea camerelor auto, a pânzelor cauciucate şi a încălţămintei de cauciuc.

Polibutadiena vulcanizată cu aproximativ 32%S poartă denumirea de ebonită.

Copolimerii butadienei au aplicaţii mai numeroase:

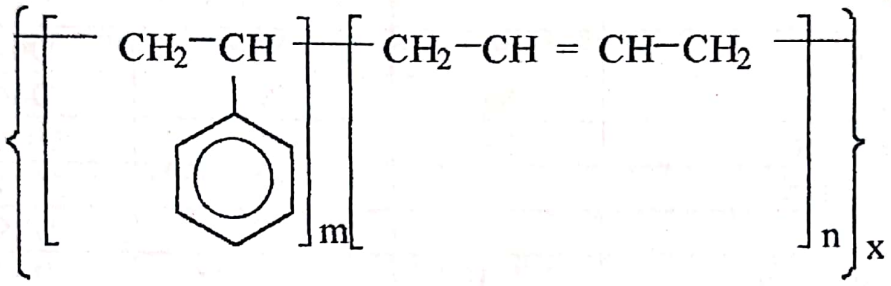
- copolimer-stiren-butadienă (răşină K);
- copolimer acrilonitril-butadienă (SKN);
- copolimer butadienă-izopren (butil-cauciuc), are o mare rezistenţă la acizi concentraţi şi o mică permeabilitate pentru gaze, motiv pentru care este folosit la confecţionarea bărcilor pneumatice şi a măştilor de gaze. Are un mic conţinut de grupe nesaturate care îl fac mai greu accesibil oxigenului, respectiv "îmbătrânirii" prin oxidare.

Scanned with OKEN Scanner

9.3.2. STIREN-BUTADIENĂ RĂŞINA-K

Este copolimerul stiren + butadienă (75:25), un material termoplastic cunoscut pentru tenacitatea excepţională şi pentru excelenta claritate. A fost sintetizat prima dată în 1960 şi a devenit comercial în 1972.

Structura:



Raportul m:n este 3:1.

Sinteză-polimerizare

Stiren-butadiena se obţine printr-o polimerizare succesivă a stirenului şi butadienei într-un solvent hidrocarbonat, la temperatura de 121°C. Se formează întâi blocurile de stiren şi apoi cele de butadienă. Se adaugă un agent polifuncţional ce are rol de întrerupător de lanţ şi rămâne legat ca funcţie terminală în copolimerul Stiren-Butadienă

Proprietăţi

În tabelul 9.8. prezentăm proprietăţile răşinei KR10.

Tabel 9. 8.
Materialul: STIREN-BUTADIENA (RĂŞINĂ- K), KR 10

Proprietatea	Valoarea	Unităţi de măsură	Testul
Proprietăţi mecanice			
Densitatea	1,01	g/cm^3	D792
Rezistenţa la tracţiune -în direcţia de curgere -transversal	30 19	MPa	D638

Modulul de elasticitate-în direcţia de curgere -transversal	1481 1102	MPa	D638
Modulul de încovoiere		MPa	D790
Alungirea la rupere-în direcţia de curgere -transversal	125 200	%	D638
Duritatea	D 65		D785
Proprietăţi termice			
Deflecţia T @ 264 psi	77	°C	D648
Deflecţia T @ 66 psi	85	°C	D648
Punctul de înmuiere Vicat	93	°C	D1525
Indicele UL de temperatură		°C	UL746B
Flamabilitatea UL			UL94
Coeficientul de dilatare termică liniară	$1,2\times10^{-4}$	mm/mm/°C	D696
Proprietăţi de mediu			
Absorbţia apei	0,09	%	D570
Claritatea	91	% transmisie	D1003
Dezagregarea în aer liber	3 luni	%	D1435
Rezistenţe chimice			
-la acizi slabi	minim atacată		D543
-la acizi tari	slab atacată		D543
-la alcalii slabe	minim atacată		D543
-la alcalii tari	minim atacată		D543
-la solvenţi cu greutate moleculară scăzută	nu se recomandă		D543
-la alcooli	minim atacată		D543
Proprietăţi electrice			
Rezistenţa dielectrică	12	kV/mm	D149
Constanta dielectrică	2,5		D150
Factorul de putere			D150

Scanned with OKEN Scanner

Aceste răşini se disting prin câteva proprietăţi de performanţă:

- o foarte bună combinaţie între proprietăţile mecanice şi cele optice;
- suprafaţa materialului are un luciu foarte bun;
- claritate excelentă: transmite lumina între 90 şi 91%.
- bună rezistenţă la impact;
- bună alungire;
- rigiditate bună;
- bună rezistenţă termică;
- se prelucrează uşor prin formare convenţională.

Aplicaţii

Aceste materiale umplu golul dintre răşinile comune şi polimerii de înaltă performanţă, adică pe de o parte polistirenul şi poliolefinele şi, la cealaltă extremă, policarbonaţii. Răşinile K sunt mai performante decât celelalte materiale polimerice transparente (ex. polistirenul), mai ales din cauza tenacităţii mai bune.

Proprietăţile menţionate mai sus determină câteva aplicaţii specifice:

- în industria ambalajelor, ocupând piaţa de ambalaje transparente şi tenace pentru produse alimentare şi legume;
- în industria medicală: aparatură, dispozitive transparente foarte variate şi ambalaje farmaceutice transparente;
- sunt materiale biocompatibile;
- pot fi sterilizate cu raze gama sau cu oxid de etilenă fără a-şi modifica semnificativ claritatea şi tenacitatea.

Tehnologii de prelucrare

Copolimerii stiren-butadienă se prelucrează uşor prin următoarele tehnologii:

- injecţie;
- extrudere;
- termoformare.

Răşinile K sunt foarte sensibile la căldură excesivă şi la forfecare intensă. Claritatea materialului este afectată şi de temperaturile de sinteză mai mici decât cele prevăzute teoretic.

Scanned with OKEN Scanner

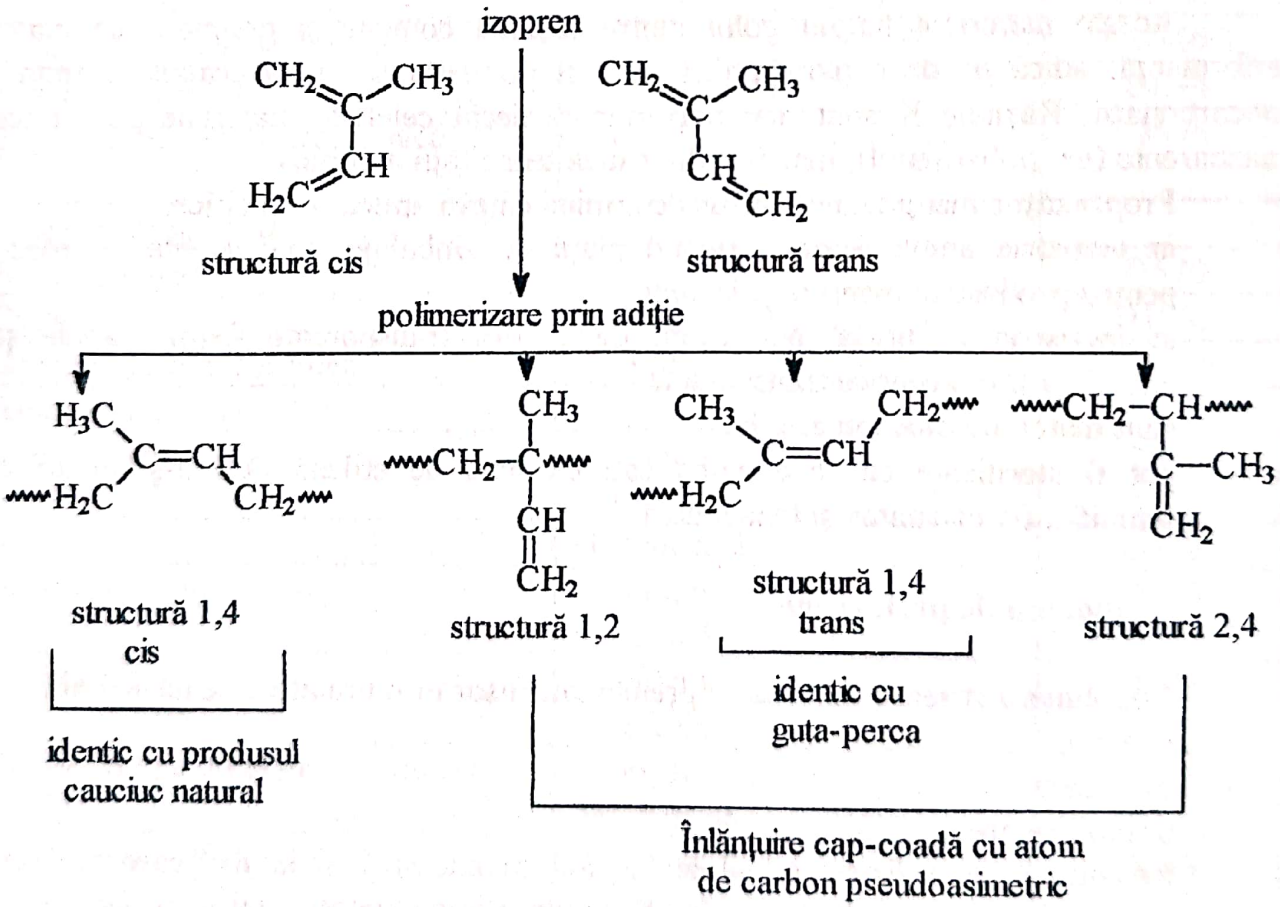
9.3.3. POLIIZOPREN

Sinteza monomerului izopren a fost realizată în urma descoperirii sale ca fiind un component rezultat din ruperea (degradarea) cauciucului natural. Aproape 80 de ani după aceea, încercările de polimerizare ale izoprenului la scară industrială au dat greş. Mai curând s-au realizat copolimeri ai izoprenului cu izobutilena.

Descoperirea catalizatorilor de tip Ziegler, ca şi a celor litiu-anionici au dus la obținerea cu succes a poliizoprenului cu structură stereoregulată.

Structură

Datorită structurii izoprenului (izomer cis-trans), posibilitățile de polimerizare pot duce la patru structuri diferite:



Polimerizare

Polimerizarea are loc cu obţinerea unui material cu grad înalt de stereospecificitate numai în prezenţa catalizatorilor de tip Ziegler-Natta sau catalizatori de coordinaţie.

Solventul folosit este o hidrocarbură inertă: heptan, benzen, n-butan sau n-pentan.

Catalizatorii sunt formaţi din compuşi organometalici ai Al, Zn, Cd, şi Li cu derivaţi ai metalelor tranziţionale din grupa a VI-a şi a VII-a pentru polimerul cu structura 1.4 cis.

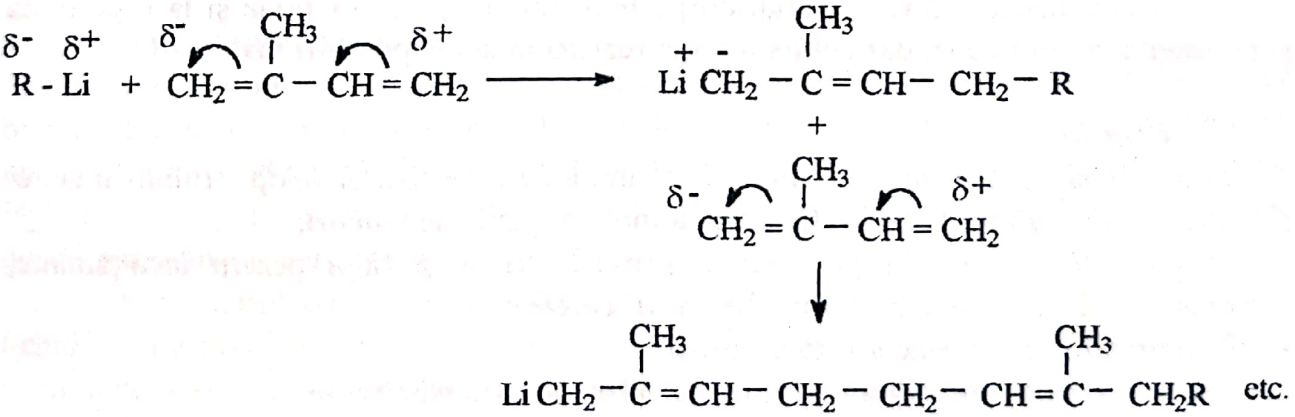
Atât monomerul şi catalizatorii trebuie să fie liberi de oxigen, apă şi alte impurităţi polare, cum ar fi compuşii acetilenici sau ciclopentadienici.

Temperatura de lucru pentru polimerizarea izoprenului este în jur de 40°C.

Resturile de catalizator se înlătură prin neutralizare cu amestec apă-metanol (15-85%). Pentru înlăturarea resturilor de solvent utilizat în polimerizare este folosită tehnica desolventării, prin introducerea soluţiei de polimer în contracurent cu apa la fierbere în care barbotează abur sub presiune.

Pentru obţinerea produsului cu structura 1.4. trans, catalizatorul preferat este o combinaţie de trialchil aluminiu, tetraclorură de titan şi triclorură de fier sau tetralcoxi-compuşi de titan-alchil aluminiu şi triclorură de vanadiu.

O menţiune aparte se poate face privitor la posibilitatea de polimerizare anionică prin cataliză cu compuşi organo-litici.



În felul acesta secvenţele de reacţie se pot repeta la infinit, obţinându-se aşa-numiţii "polimeri vii" cu grad înalt de stereospecificitate.

Proprietăţi

Poliizoprenul sintetic este un elastomer foarte asemănător celui natural. Masa moleculară a izoprenului variază între 30.000 şi peste 1.500.000, funcţie de tehnica de polimerizare utilizată. Temperatura de vitrifiere este de -75°C pentru poli(cis1,4

izopren) şi de -60°C pentru poli(trans1,4-izopren). Valorile pentru temperatura de vitrifiere pot creşte până la +15 °C pentru diferiţi copolimeri ai poliizoprenului.

Tabelul 9.9. redă comparativ câteva valori ale unor proprietăţi pentru poliizoprenul sintetic şi natural nevulcanizaţi:

Tabel 9. 9.
Material: POLIIZOPREN

Proprietate	Poliizopren sintetic	Poliizopren natural
Vâscozitate (100 °C)	25-35	23-37
Duritatea Shore	70-76	74-79
Elongaţie la rupere%	460-500	460-500
Rezistenţă la sfâşiere(lb/in)	115	1≥0

Poliizoprenul îşi poate îmbunătăţi proprietăţile şi lărgi gama de utilizări prin vulcanizare, compoundare cu activatori, materiale de umplutură, antioxidanţi etc.

Adaosul de agenţi de stabilizare împotriva oxidării este important în prevenirea îmbătrânirii premature a obiectelor fabricate din acest polimer. Ca antioxidanţi se folosesc fenoli, bisfenoli, amine aromatice, negru de fum, dialchilditiocarbamaţi sau derivaţi ai tioureei.

Vulcanizarea poliizoprenului creşte mult rezistenţa la tracţiune şi la rupere, ca şi rezistenţa la abraziune, dar coboară puţin rezistenţa la temperaturi înalte.

Utilizări:

- în industria constructoare de maşini şi automobile, pentru anvelope, tuburi inelare, camere pentru roţi de bicicletă sau automobile, şenile de tancuri;
- în gospodărie- dale de pardoseală, preşuri, cizme şi tălpi pentru încălţăminte, căptuşeli diverse pentru podele, furtunuri, curele etc.
- în fabricarea de obiecte sanitare igenice;
- confecţionarea suprafeţelor de rulare şi a benzilor transportoare.

Scanned with OKEN Scanner

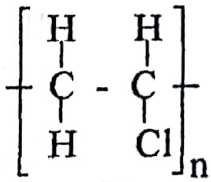
9.4. POLIMERII DERIVAȚILOR HALOGENAȚI AI OLEFINELOR ŞI DIENELOR

9.4.1. POLICLORURA DE VINIL RIGIDĂ, RPVC

Sinonime: PVC-neplastifiat;
Vinidur;
Durovin;
Alte zeci de denumiri comerciale

Este un material amorf cu excelentă rezistenţă mecanică şi chimică, utilizat mai ales pentru ţevi şi conducte. RPVC conţine 90% răşină. A fost produsă întâi în 1930 în Germania, dar a devenit produs comercial abia în 1950.

Structura:



Sinteză-polimerizare

Policlorura de vinil se obţine prin polimerizarea în suspensie, în emulsie şi în bloc a clorurii de vinil, CH_2=CHCl. Acest monomer se obţine la rândul lui, prin trecerea acetilenei şi a acidului clorhidric gazos, la aproximativ 120°C, peste un catalizator de $HgCl_2$, pe un pat de cărbune activ. Astăzi, această tehnologie ocupă numai 7% din producţia de monomer. Restul se produce printr-o tehnologie de oxiclorurare.

Monomerul este un gaz incolor care este stocat sub presiune şi adus în stare lichidă în tancuri speciale de oţel. Preţul PVC nu depinde de preţul petrolului sau al gazului deoarece 56,7% din monomer este clorul.

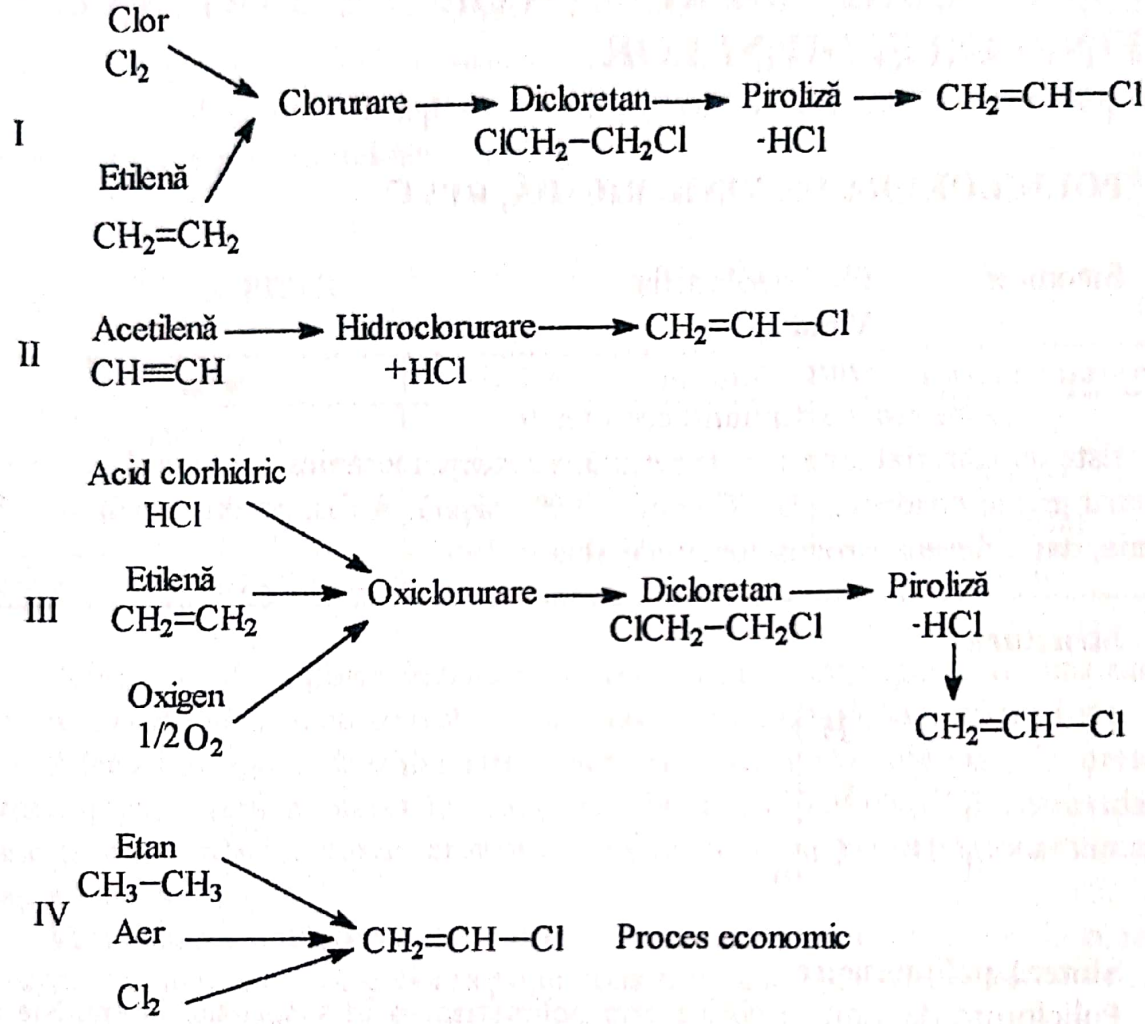
Răşina PVC se obţine prin polimerizare iniţiată de radicali liberi. Procedeele de polimerizare sunt:

- suspensie (circa 80% din producţie);
- emulsie (circa 8%);
- în bloc (circa 7%);
- în soluţie (circa 2%)

Polimerizarea prin cataliză anionică (Ziegler) sau compuşi organometalici este de mică importanţă.

Scanned with OKEN Scanner

Schema sintezei monomerului



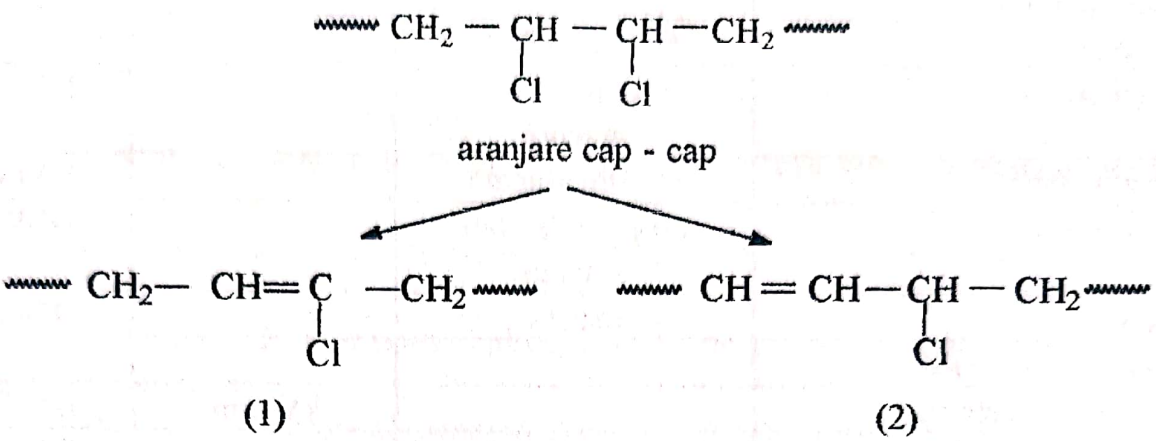
Proprietăţi

Proprietăţile fizice sunt controlate de greutatea moleculară. În tabelul 9.10. prezentăm valorile principalelor caracteristici ale RPVC.

Proprietăţile mecanice depind de tipul de aditiv incorporat, dar şi de greutatea moleculară. La greutăţi moleculare mari corespund proprietăţi fizice mai bune.

Deosebit de importantă este stabilitatea termică şi fotochimică a PVC. Prin expunerea polimerului la diferite surse de energie, apar o serie de proprietăţi noi, schimbări de culoare, dehidroclorurări ce conduc la crearea de duble legături pe lanţ şi modificări ale proprietăţilor fizice. Indiferent de aranjarea cap-cap sau cap-coadă a unităţilor structurale, dehidroclorurarea poate creea unităţi de cloropren (1) sau unităţi polienice (2).

Scanned with OKEN Scanner



(1) (2)

Tabel 9. 10.
Materialul: PVC RIGIDĂ

Proprietatea	**Valoarea**	**Unități de măsură**	**Testul**
Proprietăți mecanice			
Densitatea	1,32-1,58	g/cm^3	D792
Rezistența la tracțiune	41-52	MPa	D638
Modulul de încovoiere	69-110	MPa	D790
Alungirea la rupere	40-80	%	D638
Duritatea	55-85		D785
Proprietăți termice			
Deflecția T @ 264 psi	66-77	°C	D648
Deflecția T @ 66 psi	63-82	°C	D648
Punctul de înmuiere Vicat	variază cu formularea	°C	D1525
Indicele UL de temperatură	variază cu formularea	°C	UL746B
Flamabilitatea UL	V-0		UL94
Coeficientul de dilatare termică liniară	9-18	mm/mm/°C	D696
Proprietăți de mediu			
Absorbția apei	0,04-4,0	%	D570
Claritatea	clară, translucidă, transparentă, opacă	% transmisie	D1003
Dezagregarea în aer liber	variază cu formularea	%	D1435

Scanned with OKEN Scanner

Rezistențe chimice			
-la acizi slabi	nu este atacată		D543
-la acizi tari	nu-până la slab atacată		D543
-la alcalii slabe	nu este atacată		D543
-la alcalii tari	nu-până la slab atacată		D543
-la alcooli	rezistă		D543
Proprietăți electrice			
Rezistența dielectrică		kV/mm	D149
Constanta dielectrică	32-40		D150
Factorul de putere	0,007-0,020		D150
Alte proprietăți			
Punctul de topire	175	°C	D3418
Temperatura de tranziție sticloasă	81	°C	D3418

RPVC utilizat pentru producerea conductelor are următoarele proprietăţi ce sunt menţionate în tabelul 9. 11.

Tabel 9. 11.

Material: RPVC pentru conducte

Proprietatea	Tipul 1	Tipul 2
Densitatea (g/cm^3)	1,40	1,36
Rezistența la tracțiune (MPa)	48	41
Alungirea (%)	230	280
Duritatea Rockwell, R	115	110
Rezistența la impact (j/m)	32	961

PVC rigid are proprietăţi optice remarcabile: de la perfect transparent până la opac.

Are o excelentă rezistenţă la acizi şi la alcalii. Îl atacă hidrocarburile cu clor, cetonele, esterii şi eterii.

Aplicaţii

Aproximativ 1/3 din producţia de PVC rigid este destinată producerii de conducte şi fitinguri, garnituri. Această aplicaţie specifică este dată de câteva proprietăţi:

Scanned with OKEN Scanner

- rezistenţă chimică bună;
- rezistenţă bună la atacul microorganismelor;
- rezistenţă la încovoiere bună;
- proprietăţi bune sub sarcină.

Produse obţinute prin injecţie: carcase de televizor, cabine audio-video, dispozitive TV diverse.

Ambalaje sub formă de sticle se produc din PVC din cauza rezistenţei şi clarităţii.

Menţionăm, de asemenea, aplicaţii în producţia de geamuri polimerice şi în produse de fonografie.

RPVC este un material competitiv din câteva motive importante:

- preţul de cost scăzut;
- rezistenţă mecanică şi chimică ridicate;
- slabă absorbţie a apei;
- rezistenţă bună la impact;
- comportare bună în atmosferă;
- excelente proprietăţi electrice;
- o prezentare comercială bună;
- neinflamabilitate prin structură.

Tehnologii de prelucrare

RPVC se prelucrează prin următoarele tehnologii:

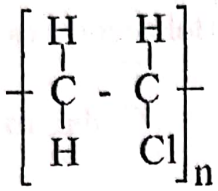
- extrudere, cea mai mare parte din producţie;
- injecţie;termoformare;
- RPVC poate fi măcinat şi reprocesat.

9.4.2. POLICLORURA DE VINIL FLEXIBILĂ, FPVC

La temperatura camerei, policlorura de vinil este fragilă şi rigidă. Dacă i se adaugă plastifianţi şi stabilizatori, devine un material plastic, adică o policlorură de vinil flexibilă. Proprietăţile acestui material sunt determinate de aditivii folosiţi. Aproximativ 39% din FPVC este reprezentat de aditivi. Ei nu afectează structura moleculară a polimerului, dar controlează prelucrarea şi proprietăţile acestuia. Monomerul CH_2=CHCl a fost obţinut prima dată în 1835. Producţia comercială a început în 1931. În 1980 producţia de PVC ocupa 17,8% din întreaga piaţă mondială de materiale termoplastice.

Scanned with OKEN Scanner

Structura:



Sinteză-polimerizare

Policlorura de vinil se obţine prin polimerizarea clorurii de vinil, CH_2=CHCl. Aditivii folosiţi în prepararea FPVC şi funcţiile fiecăruia se prezintă în tabelul 9.12.

Tabel 9.12.
Aditivi pentru FPVC

Tipul de aditiv	Funcţia
Plastifianţi	Conferă flexibilitate Asistă prelucrarea
Stabilizatori	Inhibă degradarea
Fileri	Reduc preţul de cost
Lubrifianţi	Îmbunătăţesc curgerea şi proprietăţile de prelucrare
Agenţi de inhibare a biodegradării	Inhibă biodegradarea
Agenţi antiflamă	Împiedică aprinderea şi arderea Devin necesari din cauza inflamabilităţii plastifiantului
Coloranţi	Dau culoarea dorită
Agenţi de expandare	Dau o structură celulară
Absorbanţi UV	Protejează împotriva razelor UV
Agenţi antibloc	Reduc frecarea
Polimeri de aliere	Dau proprietăţi speciale

Proprietăţi

Proprietatea care defineşte FPVC este flexibilitatea. Aceasta este controlată de cantitatea şi tipul de aditivi folosit. Greutatea moleculară a polimerului decide tehnologia de prelucrare: injecţia pentru PVC cu greutate moleculară mică şi extruderea pentru cei cu greutate moleculară mare.

Scanned with OKEN Scanner

Sumarul proprietăţilor pentru policlorura de vinil flexibilă este prezentat în tabelul 9.13.

Sunt de remarcat câteva proprietăţi care determină domenii specifice de utilizare:

- bună rezistenţă chimică;
- preţ de cost bun, competitiv;
- excelente proprietăţi electrice;
- o gamă largă de culori;
- o suprafaţă bună;
- uşor de curăţat;
- poate fi făcut conductor electric;
- poate fi făcut să nu se aprindă;
- poate fi făcut sticlos;
- poate fi făcut mat.

Tabel 9.13.

Materialul: PVC FLEXIBILĂ

Proprietatea	**Valoarea**	**Unităţi de măsură**	**Testul**
Proprietăţi mecanice			
Densitatea	1,18-1,70	g/cm^3	D792
Rezistenţa la tracţiune	5,5-26,2	MPa	D638
Modulul de elasticitate	4,8-12,4	MPa	D638
Modulul de încovoiere		MPa	D790
Alungirea la rupere	150-450	%	D638
Duritatea	Shore A		D785
Proprietăţi termice			
Deflecţia T @ 264 psi		°C	D648
Deflecţia T @ 66 psi		°C	D648
Punctul de înmuiere Vicat	variabil	°C	D1525
Indicele UL de temperatură	variabil	°C	UL746B
Flamabilitatea UL	variabilă		UL94
Coeficientul de dilatare termică liniară	$12,6\text{-}45\times10^{-6}$	mm/mm/°C	D696
Proprietăţi de mediu			
Absorbţia apei	variabilă	%	D570
Claritatea	clară, translucidă, opacă	% transmisie	D1003

Scanned with OKEN Scanner

Dezagregarea în aer liber	variabilă	%	D1435
Rezistenţe chimice			
-la acizi slabi	nu este atacată		D543
-la acizi tari	nu este atacată		D543
-la alcalii slabe	nu este atacată		D543
-la alcalii tari	nu este atacată		D543
-la solvenţi cu greutate moleculară scăzută	este atacată de cetone, hidrocarburi clorurate		D543
-la alcooli	minim atacată		D543
Proprietăţi electrice			
Rezistenţa dielectrică	9,9-15,8	kV/mm	D149
Constanta dielectrică	3,3-4,5		D150
Factorul de putere	0,04-0,14		D150
Alte proprietăţi			
Punctul de topire	variabil	°C	D3418
Temperatura de tranziţie sticloasă	variabilă	°C	D3418

Aplicaţii

În domeniul construcţiilor civile şi arhitecturii:

- componente de etanşare a geamurilor, rezistente la apă;
- piscine (rezistenţă la abraziune şi la apă, rezistenţă la raze UV, flexibilitate);
- acoperiri pe metale;
- capitonaje şi tapete;
- parchet şi podele

În industria confecţiilor:

- pantaloni (flexibili, rezistenţi, lavabili);
- pantofi (rezistenţă bună în timp, rezistenţă la grăsimi);
- altă încălţăminte.

În domeniul electric:

- fire, cabluri, fitinguri.

Produse casnice şi de birou:

- dispozitive diverse;
- furtunuri;
- stropitori de grădină;
- feţe de masă;

Scanned with OKEN Scanner

- produse de birou.

Ambalaje:

- filme subţiri pentru ambalat produse alimentare (permeabile pentru oxigen, claritate);
- sticle din PVC (netoxice, uşor de inscripţionat).

Produse de recreaţie:

- mingi, păpuşi, jucării, modele, articole gonflabile diverse.

În industria transporturilor:

- huse auto (culoare şi flexibilitate);
- capitonaje auto;
- preşuri;
- garnituri pentru filtrul de aer;
- protecţii pentru transmisii.

În medicină:

- tubulatură medicală (flexibilitate, transparenţă, claritate);
- catetere (netoxic, curat, clar);
- acoperiri pe obiecte de oţel

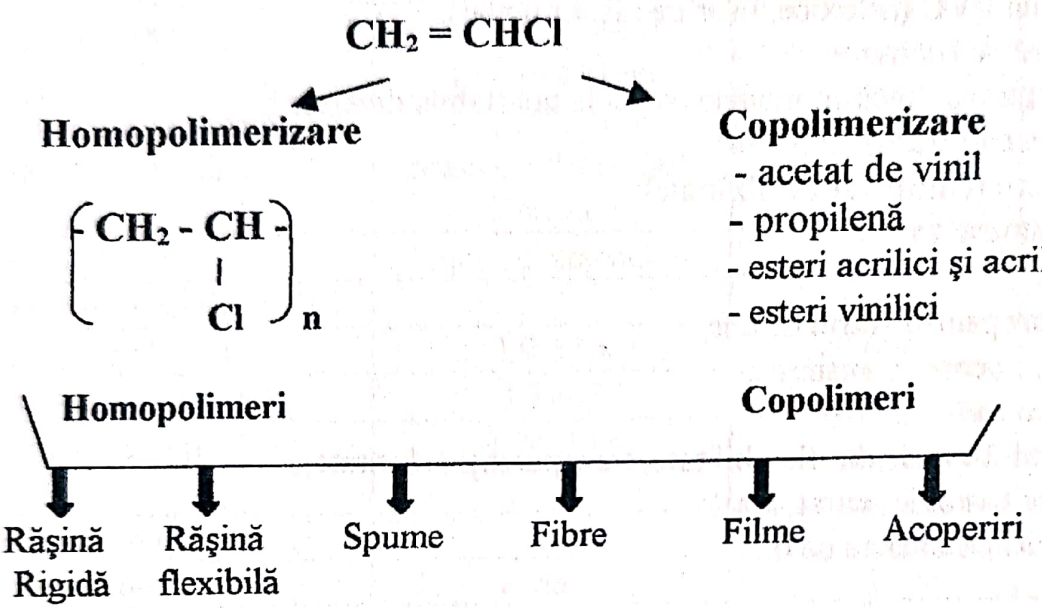
Tehnologii de prelucrare

- prin injecţie;
- prin extrudare;
- prin termoformare;
- formare mecanică;
- turnare.

Policlorura de vinil flexibilă poate fi prelucrată prin cea mai mare gamă de tehnologii, dintre toate masele plastice.

Scanned with OKEN Scanner

SCHEMĂ RECAPITULATIVĂ



Ingredienţi de compoundare utilizaţi pentru PVC

- stabilizatori termici (săruri metalice de Fe, Ba, Cd) contracarează posibilitatea dehidroclorurării
- lubrifianţi
  - interni - îmbunătăţesc deplasarea lanţurilor polimerice între ele
  - externi - ajută la curgerea PVC topit
- materiale de umplutură ajută la creşterea: - rezistenţei
  - claritătii
  - rezilienţei
- pigmenţi - pentru materialele colorate
- plastefianţi: - ftalaţi (dioctilftalat)
  - fosfaţi (tricloropropilfosfat, trixililfosfat)
  - poliesteri (polipropilensebacat)
  - parafine clorurate
- stabilizatori UV, antioxidanţi, agenţi antistatici

Scanned with OKEN Scanner

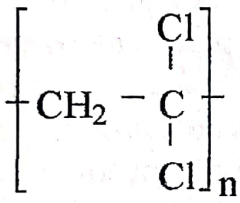
9.4.3. POLI(VINILIDEN)CLORURA, PVDC

Sinonime: Saran, Diurit

Deşi polimerii de (viniliden)clorură sunt termostabili şi impermeabili la gaze şi vapori, succesul comercial redus al acestor substanţe s-a datorat multă vreme dificultăţilor de sinteză, stocare şi conservare a monomerului.

Sinteza monomerului pleacă de la 1,1,2-tricloretan care se prelucrează alcalin la 90°C cu $Ca(OH)_2$. Purificarea este laborioasă, iar stocarea necesită adaos de inhibitori ce trebuie înlăturaţi apoi în vederea polimerizării.

Structură:



Înlănţuirea în structura polimerului este cap-coadă, fără ramificaţii, dovada fiind înalta cristalinitate.

Sinteză

Prin polimerizare ionică sau iniţiată de radicali liberi (cea mai frecvent utilizată).

Cei doi atomi de clor substituienţi nu sunt suficient de voluminoşi pentru a preveni polimerizarea. Ei au suficient efect atrăgător de electroni pentru a polariza dubla legătură făcând-o susceptibilă atacului anionic.

Polimerizarea se poate executa:

- în suspensie şi emulsie în mediu apos, atât monomerul, cât şi polimerul fiind insolubili în apă;
- prin iradiere UV sau cu raze γ ;
- polimerizare spontană, când monomerul este conservat îndelung la temperatura camerei.

Scanned with OKEN Scanner

Copolimerizarea este mult mai importantă economic, având în vedere valoarea comercială mică a homopolimerului.

Copolimerizează cu:

- stirenul CH_2=CH-C_6H_5;
- clorura de vinil CH_2=CHCl;
- acrilonitrilul CH_2=CH-CN;
- metilacrilatul ..... $CH_2 = C(CH_3) - CN$
- metil metacrilatul..... $CH_2 = C(CH_3) - COOCH_3$
- acetatul de vinil CH_2=CH-$COOCH_3$.

Copolimerizarea poate avea loc şi în soluţie pe lângă cea în emulsie şi suspensie, prin iniţiere radicalică, cationică sau cu catalizatori organometalici şi, mai recent, catalizatori Ziegler-Natta.

Proprietăţi

Principalele proprietăţi ale homopolimerului sunt trecute în tabelul 9.14

Tabel 9.14.

Material : POLI(VINILIDEN)CLORURA (PVDC)

Proprietăţi	Valoare
Punct de topire °C	198-205
Temperatură de vitrifiere °C	-19 până la -11
Densitate (st. amorfă)/25°C g/cc	1,67-1,77
Densitate (st. cristalină) la 25°C	1,80-1,97
Indice de refracţie	1,63

Copolimerii cu conţinut înalt de clorură de viniliden au puncte de topire mai scăzute şi temperaturi de tranziţie sticloasă mai înalte decât homopolimerul.

Un conţinut mai mare de 15% acrilat sau metacrilat sau de 45% clorură de vinil dau copolimeri amorfi. Pentru copolimerii cristalini, temperatura optimă de cristalizare este cuprinsă între 80-120°C.

Scanned with OKEN Scanner

Copolimerii au proprietatea de a fi mult mai solubili. De asemenea, proprietăţile mecanice sunt performante (tabel 9.15).

Unul dintre dezavantajele homopolimerului este tendinţa marcantă de a elimina acid clorhidric, formând pe catenă duble legături, capabile de degradare oxidativă sau reticulări intercatenare. Contra acestei tendinţe se utilizează drept stabilizatori săruri de metale alcalino-teroase, săruri de metale grele, compuşi epoxidici sau mercaptide organo-stanice.

Cea mai importantă caracteristică a PVDC este funcţia de barieră în calea trecerii oxigenului şi a vaporilor de apă. La aceasta se adaugă apoi rezistenţa de rupere la tracţiune, buna rezistenţă la multe chimicale şi, evident, proprietatea antiflamă.

Aplicaţii.

Răşina PVDC sub formă e strat subţire de acoperire constituie o excelentă barieră în calea oxigenului şi a apei. Se foloseşte la fabricarea conductelor pentru apă şi a instalaţiilor sanitare din construcţii, la fabricarea pânzelor pentru filtre rezistente la acizi şi la baze, a ţesăturilor pentru mobilă etc. Sub formă de acoperi de protecţie, ca straturi subţiri depuse pe diverse articole şi filme (pe celofan, pe poliester, pe hârtie).

Proprietatea de barieră în calea oxigenului şi a vaporilor de apă este utilizată când se depun straturi de PVDC pe pereţii containerelor de alimente, protejându-le de degradare timp de peste un an, fără a fi congelate (Tabelul 9.15.)

Tehnologii de prelucrare

- extruderea;
- termoformare multistrat;
- formarea mecanică;
- acoperire cu latex.

Tabel 9.15.
Materialul: POLI(VINILIDEN)CLORURA, PVDC

Proprietatea	Valoarea	Unităţi de măsură	Testul
Proprietăţi mecanice			
Densitatea	1,70	g/cm^3	D792
Rezistenţa la tracţiune	34,5	MPa	D638
Modulul de elasticitate	516,8	MPa	D638
Modulul de încovoiere		MPa	D790
Alungirea la rupere	25	%	D638
Duritatea	60		D785

Scanned with OKEN Scanner

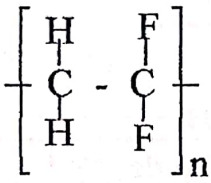
Proprietăți termice			
Deflecția T @ 264 psi	49	°C	D648
Deflecția T @ 66 psi		°C	D648
Punctul de înmuiere Vicat	135	°C	D1525
Indicele UL de temperatură		°C	UL746B
Flamabilitatea UL	V-0		UL94
Coeficientul de dilatare termică liniară	34×10^{-5}	mm/mm/°C	D696
Proprietăți de mediu			
Absorbția apei	0,1	%	D570
Claritatea	85	% transmisie	D1003
Dezagregarea în aer liber	Decolorare moderată	%	D1435
Rezistențe chimice			
-la acizi slabi	nu este atacată		D543
-la acizi tari	nu este atacată		D543
-la alcalii slabe	Minim până la slab atacată		D543
-la alcalii tari	Minim până la slab atacată		D543
-la solvenți cu greutate moleculară scăzută	nu este atacată		D543
-la alcooli	nu este atacată		D543
Proprietăți electrice			
Rezistența dielectrică		kV/mm	D149
Constanta dielectrică			D150
Factorul de putere			D150
Alte proprietăți			
Punctul de topire	160	°C	D3418
Temperatura de tranziție sticloasă	-4	°C	D3418

Scanned with OKEN Scanner

9.4.4. POLIVINILIDEN-FLUORURA, PVDF
(Polifluorura de viniliden)
Sinonime: Floroflon, Halon, Neflon, Poli(1,1-difluoroetilenă)

Este un fluoropolimer termoplastic dur şi tenace. A fost descoperit în 1948 şi produs comercial în 1965.

Structura:



Polimer înalt cristalin cu un conţinut de 59% fluor şi cu aşezare simetrică a atomilor de hidrogen şi fluor. Gradul de cristalinitate ajunge până la 68%.

Sinteză-polimerizare

PVDF se obţine prin polimerizare iniţiată prin radicali liberi, în suspensie sau emulsie, a fluorurii de viniliden, VDF.

Proprietăţi

Este cunoscută pentru rezistenţa sa chimică bună şi proprietăţile mecanice foarte bune (Tabel 9.16). PVDF are şi proprietăţi piezoelectrice şi piroelectrice neobişnuite. Are punctul de topire cel mai scăzut dintre toţi fluoropolimerii. De aceea, temperatura maximă de prelucrare este scăzută (150°C). Totuşi, în intervalul său scăzut al temperaturii în serviciu îşi păstrează rigiditatea şi tenacitatea.

PVDF nu absoarbe radiaţiile din spectrul vizibil. PVDF, ca şi ceilalţi fluoropolimeri are o foarte bună rezistenţă la acţiunea mediului extern.

Prezintă proprietatea de autostingere cu formare de depozite carbonacee.

Aplicaţii

Aplicaţia principală a PVDF este în industria chimică, pentru fabricarea ţevilor, a conductelor, a fitingurilor, a tancurilor şi a valvelor în tehnologiile chimice. Reprezintă materialul ideal pentru stocarea şi manipularea multor chimicale, din cauza excelentei combinaţii între proprietăţile mecanice foarte bune şi rezistenţa chimică foarte bună. Răşina PVDF se foloseşte pentru acoperiri pe aluminiu, oţel, lemn, materiale plastice.

Scanned with OKEN Scanner

Proprietăţile piezoelectrice şi piroelectrice sunt foarte tentante pentru multe aplicaţii viitoare.

Tehnologii de prelucrare

- injecţia;
- extrudarea;
- termoformarea;
- acoperiri cu pulberi în pat fluidizat;
- compresiune-transfer.

Tabel 9.16.
Materialul: FLUORURĂ DE POLIVINILIDEN, PVDF

Proprietatea	Valoarea	Unităţi de măsură	Testul
Proprietăţi mecanice			
Densitatea	1,77	g/cm^3	D792
Rezistenţa la tracţiune	46	MPa	D638
Modulul de elasticitate	1600	MPa	D638
Modulul de încovoiere	1500	MPa	D790
Alungirea la rupere	15	%	D638
Duritatea	D 75		D785
Proprietăţi termice			
Deflecţia T @ 264 psi	85	°C	D648
Deflecţia T @ 66 psi	140	°C	D648
Punctul de înmuiere Vicat	140-150	°C	D1525
Indicele UL de temperatură		°C	UL746B
Flamabilitatea UL	VE-0		UL94
Coeficientul de dilatare termică liniară	$19,8\times10^{-11}$	mm/mm/°C	D696
Proprietăţi de mediu			
Absorbţia apei	0,05	%	D570
Claritatea	variază cu grosimea piesei	% transmisie	D1003
Dezagregarea în aer liber	Rezistenţă excelentă	%	D1435
Rezistenţe chimice			
-la acizi slabi	nu este atacată		D543

Scanned with OKEN Scanner

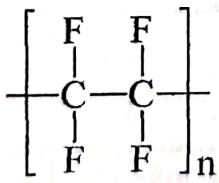
-la acizi tari	nu este atacată		D543
-la alcalii slabe	nu este atacată		D543
-la alcalii tari	nu este atacată		D543
-la solvenţi cu greutate moleculară scăzută	nu este atacată		D543
-la alcooli	nu este atacată		D543
Proprietăţi electrice			
Rezistenţa dielectrică	10-51	kV/mm	D149
Constanta dielectrică	8-9		D150
Factorul de putere	0,018		D150
Alte proprietăţi			
Punctul de topire	170	°C	D3418
Temperatura de tranziţie sticloasă	-40	°C	D3418

9.4.5. POLITETRAFLUOROETILENA, PTFE

Sinonim: Teflon

Este un material termoplastic dur şi tenace, stabil la temperaturi între -60°C şi 300°C. Se caracterizează printr-o foarte ridicată vâscozitate în stare topită, adică practic, nu curge. În consecinţă, tehnologiile de prelucrare diferă total de ale celorlalte materiale termoplastice, dar se apropie de cele ale metalelor şi ale ceramicelor. A fost descoperit în 1938.

Structura:



Sinteză-polimerizare

PTFE se obţine prin polimerizarea tetrafluoroetilenei (TFE), $CF_2=CF_2$, în stare gazoasă, într-un mediu apos, sub presiune. La rândul ei, TFE se obţine din fluorină (CaF_2), acid sulfuric, metan şi clor. TFE se obţine din reacţiile:

Scanned with OKEN Scanner

$$\underset{\text{metan}}{CH_4} + \underset{\text{clor}}{Cl_2} \longrightarrow \underset{\text{cloroform}}{CHCl_3}$$

$$CaF_2 + H_2SO_4 \longrightarrow 2HF + CaSO_4$$

$$\underset{\text{cloroform}}{CHCl} + HF \longrightarrow \underset{\text{clorodifluorometan}}{ClF_2CH} \xrightarrow[\text{pirolitică}]{\text{polimerizare}} \underset{\text{TFE}}{-\left[CF_2-CF_2\right]_n}$$

Procesul de formare a TFE este foarte complex, iar produsul, TFE, este scump. Monomerul, dificil de obţinut, este cerut într-o stare extrem de pură pentru polimerizarea radicalică, iar manipularea sa, ca material extrem de exploziv, este dificilă.

Proprietăţi.

PTFE are o combinaţie de proprietăţi de performanţă unică între polimeri, fiind utilizat în multe aplicaţii critice. În tabelul 9.17. prezentăm o sinteză a celor mai importante proprietăţi. Este un material care rezistă termic în serviciu de la -60°C la 260°C. În unele cazuri, rezistă bine la 500°C şi chiar mai mult.

Proprietăţile mecanice nu sunt afectate semnificativ la temperatură ridicată, pe un lung interval de timp. Rezistenţa la impact este foarte bună (841,2kJ/m^2, în comparaţie cu 210,3kJ/m^2 pentru celelalte materiale polimere).

PTFE nu absoarbe radiaţii din spectrul vizibil şi nici din cel ultraviolet. Este un material translucid până la opac, din cauză că zonele cristaline din structură difractă şi reflectă lumina.

Rezistă foarte bine peste 20 de ani în condiţiile mediului extern.

PTFE are o constantă dielectrică foarte mică, o înaltă rezistenţă dielectrică şi o ridicată rezistivitate de suprafaţă.

Rezistenţa chimică foarte bună la atacul chimic determină aplicaţiile majore, comune ale PTFE. Este atacată de puţine produse chimice.

Tabel 9.17.
Materialul: POLITETRAFLUOROETILENĂ, PTFE

Proprietatea	Valoarea	Unităţi de măsură	Testul
Proprietăţi mecanice			
Densitatea	2,2	g/cm^3	D792
Rezistenţa la tracţiune	20,67	MPa	D638
Modulul de elasticitate	413	MPa	D638
Modulul de încovoiere	413	MPa	D790

Scanned with OKEN Scanner

Alungirea la rupere	40	%	D638
Duritatea	D55-D70		D785
Proprietăţi termice			
Deflecţia T @ 264 psi	55,6	°C	D648
Deflecţia T @ 66 psi	121	°C	D648
Punctul de înmuiere Vicat		°C	D1525
Indicele UL de temperatură		°C	UL746B
Flamabilitatea UL	VE-0		UL94
Coeficientul de dilatare termică liniară	9,9	mm/mm/°C	D696
Proprietăţi de mediu			
Absorbţia apei	<0,05	%	D570
Claritatea	opacă	% transmisie	D1003
Rezistenţă la condiţii vitrege externe	Rezistenţă excelentă	%	D1435
Rezistenţe chimice			
-la acizi slabi	nu este atacată		D543
-la acizi tari	nu este atacată		D543
-la alcalii slabe	nu este atacată		D543
-la alcalii tari	nu este atacată		D543
-la solvenţi cu greutate moleculară scăzută	nu este atacată		D543
-la alcooli	nu este atacată		D543
Proprietăţi electrice			
Rezistenţa dielectrică	25,4	kV/mm	D149
Constanta dielectrică	2		D150
Factorul de putere	<0,0002		D150
Alte proprietăţi			
Punctul de topire	327	°C	D3418
Temperatura de tranziţie sticloasă	-100	°C	D3418

Aplicaţii.

În industria chimică are largi aplicaţii pentru producerea de vase şi bunchere de alimentare şi componente specializate diverse.

Scanned with OKEN Scanner

În electrotehnică, PTFE se foloseşte pentru izolarea cablurilor, dar şi în producţia de componente electrice diverse. Aceste materiale garantează performanţe de stabilitate dimensională la temperaturi extreme şi la expuneri extreme. Au şi importante aplicaţii militare.

În mecanică se utilizează pentru componente de direcţie şi transmisie la autovehiculele moderne.

Se fabrică vase de bucătărie care rezistă bine termic şi chimic, pentru gătit, pentru prăjit şi pentru copt.

Aplicaţii în ingineria suprafeţelor: pelicule de PTFE se utilizează pentru acoperirea conductelor de oţel şi a diverselor componente care lucrează în condiţii de îngheţ cvasicontinuu. Este cazul conductelor de petrol din Alaska şi Siberia. Componentele pentru poduri şi tuneluri destinate să permită acomodarea dimensională rezultată din dilatarea termică.

În domeniul medical:

- produse poroase de înaltă rezistenţă;
- componente în grefele musculare;
- ligamente pentru genunchi;
- componente pentru inima artificială.

Materialele compozite cu matrice PTFE ranforsată cu fibre de sticlă se folosesc în arhitectură pentru construcţia de domuri, acoperişuri de hale şi stadioane sau construcţii speciale, cum ar fi palatele pentru congrese, conferinţe şi concerte.

Aplicaţiile PTFE sunt condiţionate numai de preţul de cost ridicat al produselor.

Tehnologii de prelucrare.

Vâscozitatea ridicată în stare topită face ca PTFE să nu aibă caracteristici reologice suficiente pentru a putea fi prelucrată prin injecţie sau prin extrudere. Tehnologia principală de prelucrare este sinterizarea. Pulberea de PTFE este pusă în formă la temperatura camerei. Este apoi presată la presiuni cuprinse între 14 şi 34 MPa. Rezultă o preformă care este scoasă din formă, apoi este sinterizată la temperaturi cuprinse între 360°C şi 380°C, într-un interval de timp cuprins între câteva ore la câteva zile. Se obţine, de obicei, un produs PTFE cilindric, destinat prelucrărilor mecanice ulterioare. Foliile de PTFE cu grosimi de la 0,025 la 2,5 mm se obţin din aceşti cilindri prin tăiere ca în cazul obţinerii foilor subţiri de furnir din lemn. Echipamentul din tehnologia de sinterizare a PTFE este acelaşi cu acela din domeniul metalurgiei pulberilor.

Extruderea-lubrifierea este o tehnologie care implică pulbere fină de PTFE amestecată cu 15-25% un lubrifiant (un lichid organic). Amestecul este compresat şi extrus, formând un strat izolator pe sârme, cabluri, ţevi, laminate. Operaţia se

Scanned with OKEN Scanner

desfăşoară la temperaturi cuprinse între temperatura camerei şi 100°C. Urmează operaţia de uscare, pentru îndepărtarea lubrifiantului şi apoi sinterizarea.

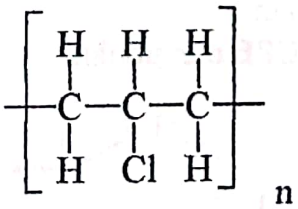
O altă tehnologie specifică pentru acoperirea suprafeţelor cu teflon este numită **acoperire prin dispersie apoasă**, prin care se obţine marea varietate de vase de bucătărie acoperite cu teflon, dar şi numeroase alte componente industriale teflonate. Se prepară o dispersie din PTFE (45-50%) şi un agent de înmuiere (6-9%). Pentru uscarea stratului depus de teflon se folosesc fie lămpi în infraroşu, fie dispozitive de uscare forţată prin convecţie, la temperatura de 85-96°C. Filmele groase de PTFE depuse se obţin prin acoperiri multiple, succesive şi subţiri. Produsul este apoi uscat în cuptor, la temperaturi de 260-316°C, pentru a elimina agentul de înmuiere. Ultima operaţie este sinterizarea, la 360-400°C, care produce legarea granulelor şi obţinerea stratului continuu de PTFE. Calitatea produsului este asigurată de buna omogenitate a stratului depus, care se poate obţine prin uscarea şi sinterizarea succesivă, de câteva ori.

9.4.6. POLIETILENA CLORURATĂ, CPE

Sinonime: Hostapren, Kelrinal, Ongrovil, Elaslen, Tyrin

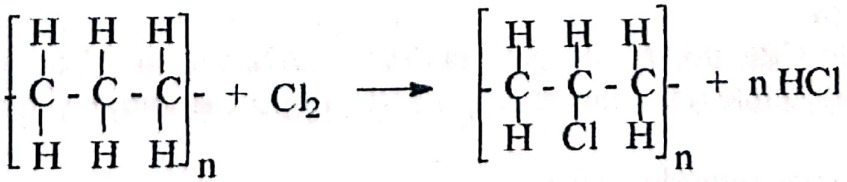
Se produce comercial atât sub formă de elastomer, cât şi de termoplastic.

Structura:



Sinteză-polimerizare

Polietilena clorurată se obţine prin înlocuirea unui hidrogen din catena polimerului cu un atom de clor. Este un exemplu clasic de transformare chimică a unui polimer. Scopul iniţial a fost creşterea rezistenţei la flacără a PE.



Pentru fiecare moleculă de clor adăugată se obţine o moleculă de acid clorhidric. Clorurarea polietilenei se poate realiza pe trei căi:

Scanned with OKEN Scanner

- prin dizolvare;
- în suspensie apoasă;
- în pat fluidizat.

În procesul de clorurare, polietilena devine aproape în întregime amorfă, în starea CPE. Acest produs poate fi elastomer sau termoplastic, în funcţie de structura PE originale, de poziţia clorului pe catena principală a polimerului, precum şi de concentraţia totală a clorului în polimer (aceasta poate varia între 27-50%). Caracterul saturat al catenei principale a moleculelor de CPE este responsabil de proprietăţile superioare faţă de polietilena parentală, mai ales: flexibilitatea, tenacitatea, rezistenţa la ardere şi capacitatea neobişnuită de a se amesteca cu alţi polimeri.

Proprietăţi.

Cele două forme disponibile de CPE, elastomeri şi termoplastice, pot avea atât proprietăţi foarte apropiate, cât şi foarte diferite. Din proprietăţile CPE remarcăm:

- este un material moale şi elastic;
- foarte bună rezistenţă termică;
- rezistenţă bună la foc;
- compatibilitate excelentă cu o mare varietate de polimeri;
- bună rezistenţă la coroziune;
- bună rezistenţă la uleiuri;
- tehnologii de fabricaţie simple, cu costuri mici.

Dintre proprietăţile specifice elastomerilor CPE menţionăm:

- excelentă rezistenţă la căldură;
- excelentă rezistenţă la compresiune;
- excelentă rezistenţă la ardere;
- bună rezistenţă la carburanţi.

Pentru CPE termoplastici menţionăm:

- bună rezistenţă la impact;
- bună rezistenţă la ardere;
- o bună păstrare a culorii.

Aplicaţii.

Răşinile CPE pot fi adăugate la PVC, SAN sau la ABS, îmbunătăţindu-le substanţial proprietăţile (ex. conductele din PVC, filmele, straturile şi diverse profile din PVC).

În industria autovehiculelor:

- tuburi, furtunuri;
- acoperiri pe conductori electrici.

Scanned with OKEN Scanner

În construcţii şi arhitectură se utilizează tot mai mult diverse membrane din CPE. Se fabrică furtunuri industriale pentru apă şi chimicale lichide şi căptuşeli pentru cabluri subterane.

Tehnologii de prelucrare.

Se utilizează tehnologiile convenţionale:

a) pentru CPE elastomeri:
   - injecţia;
   - compresia/transferul.

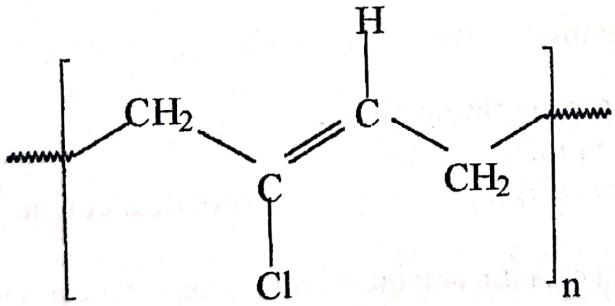
b) pentru CPE termoplastici:
   - extruderea;
   - calandrarea.

9.4.7. POLICLOROPRENUL

Sinonim: Neopren

Primul elastomer sintetic comercializat cu succes din 1930.

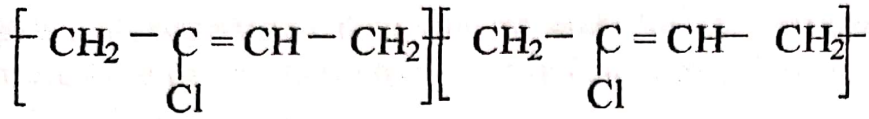
Structura.

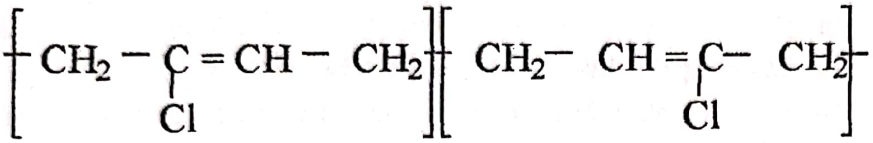


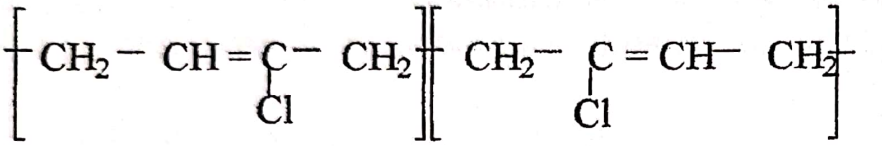
În principal catena policloroprenului este alcătuită din secvenţe lineare de trans-2-clorobutilenă. Resturi de structură "cis" apar numai în proporţie de 5% în urma polimerizării cloroprenului la temperaturi înalte.

În ceea ce priveşte înlănţuirea "merilor", policloroprenul este alcătuit 75% din secvenţe legate cap-coadă şi 10-15% din secvenţe cap-cap sau coadă-coadă.

Scanned with OKEN Scanner

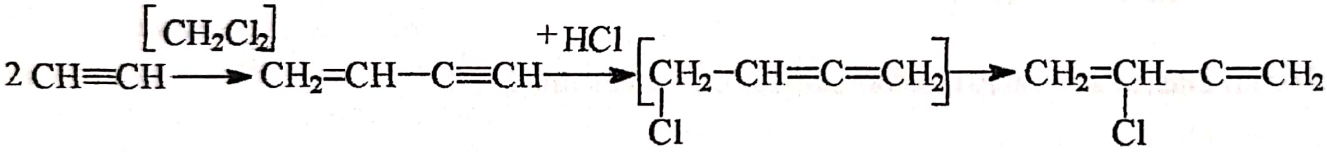






Sinteză-polimerizare

Sinteza policloroprenului se realizează din cloropren, produs obţinut la rândul său prin dimerizarea catalitică a acetilenei, urmată de hidroclorurare şi izomerizare.



4Cloro-1,2 butadienă

Tipuri de polimerizare ale cloroprenului:

- polimerizare iniţiată cu radicali liberi;
- polimerizare în sistem catalitic cationic cu clorură de aluminiu în clorură de etil la -80°C;
- polimerizare în sistem catalitic anionic cu litiu, aliaje sau combinaţii organice cu litiu.

Cloroprenul poate **copolimeriza** cu următorii monomeri: acrilonitrilul, butadiena, izoprenul, metil-metacrilatul, stirenul, acidul metacrilic sau viniliden-cianura.

Tehnica de polimerizare aplicată este **polimerizarea în emulsie.** Cloroprenul este emulsionat în apă la temperaturi sub 40°C cu ajutorul emulgatorilor anionici sau cationici şi a stabilizatorilor. Se introduc şi catalizatori, iar temperatura se reglează în aşa fel încât să fie contracarată reacţia exotermă de polimerizare.

Latexul este coagulat rapid prin îngheţare, spălat şi uscat.

Latexurile de policloropren, neutralizate şi stabilizate divers, pot fi utilizate ca adezivi sau tratamente pentru ţesături diverse.

Scanned with OKEN Scanner

Policloroprenul uscat poate fi de tip W-nevulcanizat sau de tip G, în care lanţurile sunt interpolimerizate cu sulf în prezenţa diferiţilor stabilizatori.

Proprietăţi.

Policloroprenii de tip W prezintă un domeniu larg de vâscozitate, înscris în funcţie de caracteristicile de sinteză, între vâscozitate redusă-medie sau foarte înaltă. Sunt de culoare albă, nu necesită stabilizatori, având o remarcabilă stabilitate în stare brută. Probabilitatea de rupere la filare este relativ redusă.

La amestecare nu eliberează prea multă căldură, iar la calandrare nu fumegă prea mult.

Aceşti polimeri pot fi vulcanizaţi normal, devenind mai rezistenţi la compresie decât cei de tip G.

Latexurile de policloropren au o vâscozitate Brookfield în CP cuprinsă între 15 şi 250, o rezistenţă la tracţiune medie-bună în stare de gel şi un modul de elasticitate înalt în stare de film. Marea majoritate a latexurilor cristalizează foarte lent.

Compoundarea se face cu agenţi de vulcanizare (sulf, sulfuri de tiuram, oxizi metalici), cu antioxidanţi, materiale de umplutură, plastifianţi sau lubrefianţi.

Procesarea policloroprenului urmează tehnicile obişnuite de prelucrare a elastomerilor: amestecarea compoundurilor, calandrarea şi extruderea.

Aplicaţiile policloroprenului rezultă dintr-o combinaţie de proprietăţi potrivite pentru cele mai variate aplicaţii, ca ce exemplu:

- rezistenţa mare la alungire, rezilienţa şi rezistenţa la abraziune;
- rezistenţă la uleiuri, solvenţi, umezeală, oxigen, căldură şi flacără

Polimerii solizi sunt utilizaţi pentru confecţionarea de: curele, tuburi, obiecte turnate, garnituri de etanşare, izolaţii de cabluri, acoperiri de materiale ceramice.
Latexurile cloroprenice folosesc la: acoperiri, finisaje, adezivi, bandaje cauciucate.

Scanned with OKEN Scanner

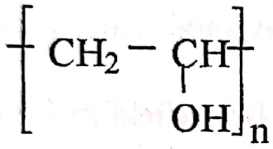
9.5. POLIVINIL ALCOOLI ŞI POLIVINIL ACETAŢI

9.5.1. POLIVINIL ALCOOLUL

Sinonime: Vinalk, Elvand, Vinarol, Kuralon, Moviol

Este un polimer cu numeroase utilizări în industria textilă, ca aditiv pentru materiale celulozice, acoperiri diverse, stabilizator coloidal.

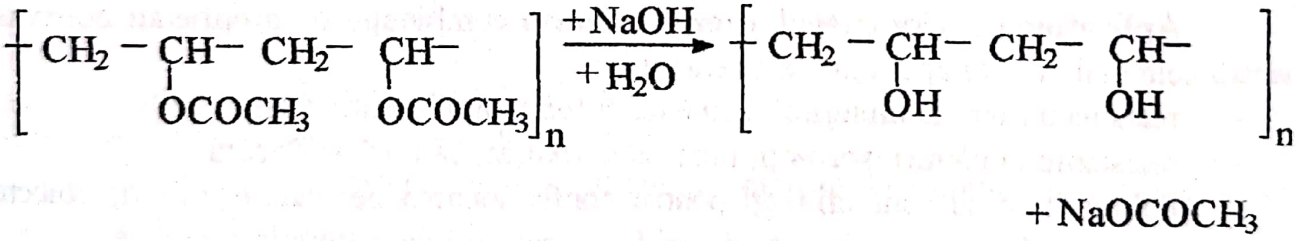
Structură.



- structură atactică
- ramificaţii rare.

Polimerizare-sinteză

Monomerul alcool vinilic nu există în stare liberă. De aceea, metoda de sinteză constă în hidroliza poliacetatului de vinil în mediu apos sau alcoolic.



Acetatul de vinil se obţine la rândul său fie din acetilenă cu acid acetic, fie prin oxidarea etilenei în aer. Acetatul de vinil polimerizat radicalic în bloc, soluţie sau emulsie, duce la poliacetat de vinil.

Proprietăţi

Proprietăţile fizice şi chimice ale polivinil alcoolului depind în cea mai mare parte de condiţiile în care a fost sintetizat polivinil acetatul de plecare, ca şi de condiţiile de hidroliză (procentul de grupe hidrolizate).

Gradul de polimerizare variază de la 500-2500 pentru produsele comerciale.

Scanned with OKEN Scanner

În funcţie de gradul de hidroliză, conţinutul de apă şi masa moleculară, polivinil alcoolul se poate prezenta sub forma unor pulberi sau ca soluţie. Principalele proprietăţi ale polivinilalcoolului total hidrolizat sunt menţionate în tabelul 9.18.

Tabel 9.18
Materialul: PVA SOLID

Proprietate	Valoare
Forma	Pulbere granulată
Culoarea	Alb-slab gălbui
Greutatea specifică	1,19-1,31
Rezistenţă la tracţiune	Mai mare de 22.000 lb/in^2
Indice de refracţie	1,49-1,53
Elongaţie % Film neplastifiat Film plastifiat	 Mai mare de 300 la 50% umiditate Mai mare de 600
Căldură specifică	0,4 cal/g/ ^0C
Rezistenţă la abraziune	Bună-excelentă
$T_{vitrifiere}$	85 ^0C
T_{topire} cu descompunere	228 ^0C
Rezistenţă la alcalii	Foarte bună
Rezistenţă la acizi	Suferă înmuieri sau dizolvări
Permeabilitate faţă de gaze	Foarte mare faţă de cele mai multe gaze, scăzută faţă de oxigen

Soluţii de PVA

Solubilitatea PVA în apă depinde de gradul de hidroliză: PVA complet hidrolizat este solubil numai în apă fierbinte, în timp ce un PVA cu 88% grupe hidrolizate se solvă la temperatura camerei.

Motivul principal al descreşterii solubilităţii PVA cu creşterea gradului de hidroliză este formarea unor puternice legături de hidrogen inter- şi intra- moleculare care împiedică solubilitatea. Totuşi grupele acetat rămase nehidrolizate sunt hidrofobe şi un procent prea mare (mai mare de 30%) vor descreşte din nou solubilitatea.

Tensiunea superficială a soluţiilor de PVA variază în funcţie de concentraţie, temperatură şi gradul de hidroliză.

Scanned with OKEN Scanner

Indicele de refracție a soluțiilor de PVA este dependent de concentrație și temperatură, iar la concentrație mică, de masa moleculară.

Aplicații

În industria textilă:

- ca urzeală;
- ca apret;
- ca adeziv pentru imprimeuri.

În industria hârtiei:

- înlocuiește amidonul sau caseina în materialele folosite la legătorii;
- în adaos cu borax se folosește ca agent de acoperire a hârtiei pentru a-i da strălucire, opacitate și luciu sau pentru a o face rezistentă la solvenți și grăsimi.

În industria adezivilor:

- înlocuiește amidonul și dextrinele în confecționarea de cleiuri diverse;
- se folosește mult pentru lipirea materialelor lemnoase și a furniturilor diverse.

Soluțiile PVA sunt folosite ca agenți tensioactivi pentru stabilizarea diverselor emulsii.

Alte aplicații:

- acoperiri împotriva aburirii lentilelor la măștile de gaze;
- membrane semipermeabile pentru desalinizarea apei prin osmoză inversă;
- aditivi pentru emulsii fotografice;
- agenți de condiționare a solului.

Fibre și filme de PVA pot fi obținute prin tratamente termice și chimice speciale care îi reduc sensibilitatea la umezeală. Lipsa de permeabilitate față de oxigen conduce la utilizarea filmelor ca materiale protectoare pentru alimente bogate în uleiuri.

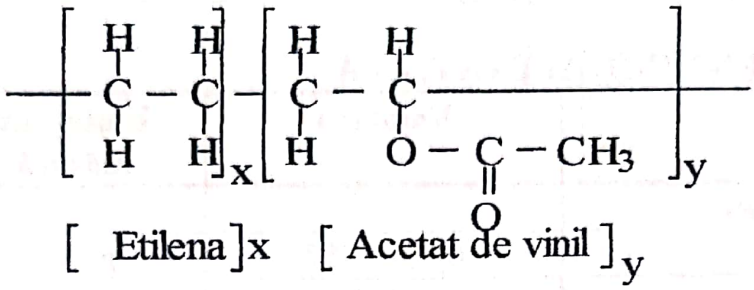
9.5.2. ETILEN-VINIL ACETATUL, EVA

Sinonime: Chemplex, Elvax, Escoren

Sunt copolimeri termoplastici constând dintr-o catenă de etilenă care încorporează acetat de vinil în proporții cuprinse între 5 și 50%.

Scanned with OKEN Scanner

Structura.



Sinteză-polimerizare

EVA se obţine printr-o polimerizare iniţiată de radicali liberi de tip peroxidic la presiune înaltă.

Datorită încorporării unităţilor de vinil acetat, copolimerul are o cristalinitate cu mult mai mică decât polietilena de joasă densitate.

Proprietăţi.

Proprietăţile EVA sunt consemnate în tabelul 9.19. Remarcăm aspectele care definesc aceşti copolimeri. Sunt influenţate direct de proporţia de participare în copolimer a acetatului de vinil astfel:

- răşinile EVA cu o proporţie ridicată de acetat de vinil sunt materiale moi şi flexibile. Au o tenacitate foarte bună;
- răşinile EVA au cristalinitate scăzută;
- au o bună claritate;
- au rigiditate redusă;
- au rezistenţă bună la impact.

Aplicaţii.

EVA este utilizată sub formă de filme subţiri şi adezivi. Din EVA se fabrică tuburi şi furtunuri flexibile, jucării, articole pentru atletism, garnituri de etanşare, componente de automobil ş.a.

Tehnologii de prelucrare

- formarea prin injecţie;
- termoformarea;
- extrudere;
- compresiune/transfer.

Scanned with OKEN Scanner

Tabel 9.19.
Materialul: ETILEN VINIL ACETAT, EVA

Proprietatea	**Valoarea**	**Unități de măsură**	**Testul**
Proprietăți mecanice			
Densitatea	0,93-0,957	g/cm^3	D792
Rezistența la tracțiune	6,2-28	MPa	D638
Modulul de elasticitate		MPa	D638
Modulul de încovoiere	6,9-110	MPa	D790
Alungirea la rupere	650-950	%	D638
Duritatea	A: 73-98 D: 24-47		D785
Proprietăți termice			
Deflecția T @ 264 psi		°C	D648
Deflecția T @ 66 psi		°C	D648
Punctul de înmuiere Vicat	36-82	°C	D1525
Indicele UL de temperatură		°C	UL746B
Flamabilitatea UL			UL94
Coeficientul de dilatare termică liniară		mm/mm/°C	D696
Proprietăți de mediu			
Absorbția apei	0,1	%	D570
Claritatea	transparent până la translucid	% transmisie	D1003
Dezagregarea în aer liber		%	D1435
Rezistențe chimice			
-la acizi slabi	nu este atacat		D543
-la acizi tari	atacat de H_2SO_4		D543
-la alcalii slabe	nu este atacat		D543
-la alcalii tari	nu este atacat		D543
-la solvenți cu greutate moleculară scăzută	solubil		D543
-la alcooli	nu este atacat		D543
Proprietăți electrice			
Rezistența dielectrică		kV/mm	D149
Constanta dielectrică			D150

Scanned with OKEN Scanner

Factorul de putere			D150
Alte proprietăți			
Punctul de topire		°C	D3418
Temperatura de tranziție sticloasă		°C	D3418

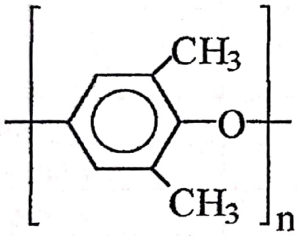
Scanned with OKEN Scanner

9.6. POLIETERI

9.6.1. POLIFENILEN-OXIDUL, PPO
Sinonim: Noryl

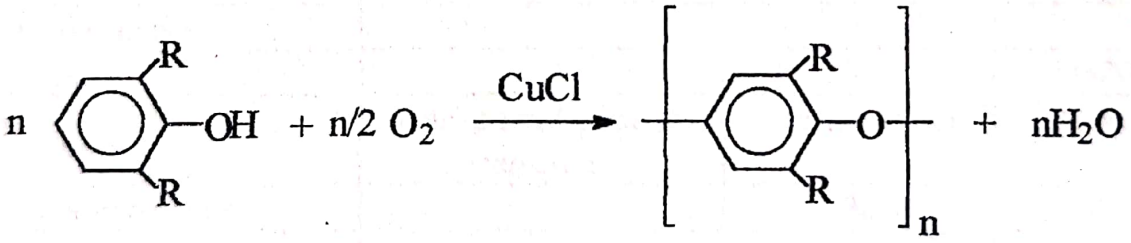
A fost descoperit în 1956 şi produs comercial, sub numele de răşină Noryl, în 1965. Aplicaţiile iniţiale cuprindeau domeniul ambalajelor pentru lichide şi domeniul telecomunicaţiilor. Este o răşină termoplastică.

Structura.

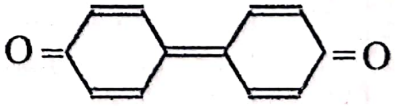


Sinteză-polimerizare.

Rezultă prin polimerizarea oxidativă a fenolilor substituiţi. Catalizatorul folosit este clorura cuproasă.



R=CH_3, C_2H_5. Dacă R este un substituent voluminos (izoprenul, terţ-butil), polimerizarea nu are loc, formându-se în principal difenil-hidrochinonă.



Solventul reacţiei este nitrobenzen cu adaos de piridină. Temperatura nu trebuie să depăşească 33°C, de aceea se diluează soluţia cu cloroform. Polimerul se precipită în metanol acidifiat.

Proprietăţi.

În tabelul 9.20. se prezintă proprietăţile PPO-190.

Scanned with OKEN Scanner

PPO este în general un polimer amorf, totuşi, în funcţie de procedeul de sinteză şi de solventul folosit, poate prezenta şi cristalinitate până la 50%.

Se remarcă:

- temperatura de tranziţie sticloasă ≅210°C;
- comportarea ductilă la temperatura camerei, cu elongaţii peste 100%;
- punct de casanţă foarte scăzut (-170°C);

Are o combinaţie de proprietăţi interesante din punct de vedere comercial:

- bună rezistenţă termică, coeficient de expansiune termică redus;
- rezistenţă la impact şi încovoiere;
- bună stabilitate hidrolitică, rezistenţă chimică la acizi şi baze, absorbţie slabă a umezelii;
- prezintă proprietăţi de autostingere;
- radiaţiile de înaltă energie (raze X, γ) nu-i afectează semnificativ proprietăţile.

Tabel 9.20.
Materialul: POLIFENILEN - OXID, PPO

Proprietatea	**Valoarea**	**Unităţi de măsură**	**Testul**
Proprietăţi mecanice			
Densitatea	1,08	g/cm^3	D792
Rezistenţa la tracţiune	48	MPa	D638
Modulul de elasticitate	2,480	MPa	D638
Modulul de încovoiere	2,200	MPa	D790
Alungirea la rupere		%	D638
Duritatea	R 115		D785
Proprietăţi termice			
Deflecţia T @ 264 psi	88	°C	D648
Deflecţia T @ 66 psi	96	°C	D648
Punctul de înmuiere Vicat		°C	D1525
Indicele UL de temperatură		°C	UL746B
Flamabilitatea UL	V-0 la 1,4 mm 5V la 3 mm		UL94
Coeficientul de dilatare termică liniară	0,000072	mm/mm/°C	D696
Proprietăţi de mediu			
Absorbţia apei	7	%	D570

Scanned with OKEN Scanner

Rezistenţe chimice			
-la acizi slabi	nu este atacat		D543
-la acizi tari	Neatacat		D543
-la alcalii slabe	nu este atacat		D543
-la alcalii tari	nu este atacat		D543
-la solvenţi cu masă moleculară mică	Solubil		D543
-la alcooli			D543
Proprietăţi electrice			
Rezistenţa dielectrică	25	kV/mm	D149
Constanta dielectrică	2,78		D150
Factorul de putere			D150
Alte proprietăţi			
Punctul de topire		°C	D3418
Temperatura de tranziţie sticloasă		°C	D3418

Aplicaţii.

Există şase mărci standard, alese după proprietăţi: rezistenţă termică bună, rezistenţă ridicată la impact şi încovoiere, toate la temperaturi ridicate.

Cel mai mult se utilizează în domeniul electric şi al produselor pentru telecomunicaţii:

- computere;
- imprimante;
- adaptor de linie;
- copiatoare
- boxe;
- carcase pentru motoare;
- conectori;
- lacuri izolante electric.

Tehnologii de prelucrare

- **formarea prin injecţie** este tehnologia cea mai utilizată;
- extruderea;
- termoformarea;
- formarea prin suflare;
- formarea prin compresie;
- formarea în vid.

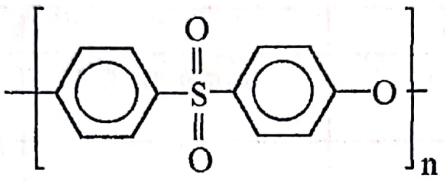
Filmele de PPO se pot colora sau metaliza.

Scanned with OKEN Scanner

9.6.2. POLIETERSULFONA, PES
Sinonime: Victrex, Ultrason E

PES este un material termoplastic de înaltă temperatură, amorf, dur, rigid şi tenace. Apare ca produs comercial în 1972.

Structura.



Sinteză-polimerizare

PES se obţine prin autopolicondensarea fluorofenilsulfonilfenoxidului de potasiu în sulfolan la 200°C

Spre deosebire de polisulfona Udel (la care în policondensare intervine şi sarea disodică a bisfenolului A), catena polietersulfonei este mult mai rigidă. Rigiditatea este totuşi mai mică decât în cazul incorporării de cicluri difenilice în lanţ.

Proprietăţi

PES este un material termoplastic ce oferă o combinaţie unică de proprietăţi la un cost competitiv cu alte materiale. Dintre proprietăţile prezentate în tabelul 9.21. menţionăm câteva care individualizează acest material:

Tabel 9.21.
Materialul: POLIETERSULFONĂ, PES

Proprietatea	Valoarea	Unităţi de măsură	Testul
Proprietăţi mecanice			
Densitatea	1,37	g/cm^3	D792
Rezistenţa la tracţiune	84	MPa	D638

Modulul de elasticitate	2440	MPa	D638
Modulul de încovoiere	2600	MPa	D790
Alungirea la rupere	40-80	%	D638
Duritatea	M 88		D785
Proprietăţi termice			
Deflecţia T @ 264 psi	203	°C	D648
Deflecţia T @ 66 psi		°C	D648
Punctul de înmuiere Vicat	226	°C	D1525
Indicele UL de temperatură	180	°C	UL746B
Flamabilitatea UL	V-0		UL94
Coeficientul de dilatare termică liniară	$5,5\times10^{-5}$	mm/mm/°C	D696
Proprietăţi de mediu			
Absorbţia apei	0,12-1,7	%	D570
Claritatea	65-80	% transmisie	D1003
Dezagregarea în aer liber	-10	%	D1435
Rezistenţe chimice			
-la acizi slabi	nu este atacată		D543
-la acizi tari	atacată		D543
-la alcalii slabe	nu este atacată		D543
-la alcalii tari	nu este atacată		D543
-la solvenţi cu greutate moleculară scăzută	atacată		D543
-la alcooli	nu este atacată		D543
Proprietăţi electrice			
Rezistenţa dielectrică	16	kV/mm	D149
Constanta dielectrică	3,5		D150
Factorul de putere	0,999		D150
Alte proprietăţi			
Punctul de topire		°C	D3418
Temperatura de tranziţie sticloasă	230	°C	D3418

- îşi păstrează excelente proprietăţi mecanice şi electrice la temperaturi ridicate;
- la temperatura camerei, PES este tenace, dură şi rigidă;
- are o excelentă comportare sub sarcină;
- excelent izolator electric;

Scanned with OKEN Scanner

- este neinflamabilă prin constituţie şi are o emisie de fum minimă;
- foarte bună rezistenţă la hidroliză, având comportare bună în apă caldă timp îndelungat;
- bună rezistenţă la radiaţii gama;
- este un material amorf sticlos, cu temperatura de tranziţie sticloasă, Tg, de 230°C. Are şi o a doua tranziţie secundară la -70°C;
- îşi păstrează ductilitatea în timpul încălzirii, la temperatura de lucru de 180°C;
- îşi păstrează rezistenţa la fluaj la temperaturi ridicate;
- PES pur este unul dintre puţinele materiale plastice transparente, neatacat de gazolină şi tricloroetilenă;
- materialul poate fi placat şi metalizat;

Aplicaţii

În ingineria electrică şi electronică:

- conectori multipolari;
- blocuri terminale;
- relee;
- plăci pentru circuite integrate;

În transportul fluidelor calde:

- componente pentru aparatura hidrotehnică;
- valve, pompe, dispozitive de control utilizate în circuite de apă fierbinte, sub presiune, datorită rezistenţei foarte bune la hidroliză a PES;
- componente mecanice diverse, din cauza stabilităţii dimensionale bune;
- ambalaje pentru ulei de motor şi alte fluide necesare funcţionării automobilelor, din cauza rezistenţei PES la acţiunea acestora;
- se pretează bine la placare şi metalizare când se foloseşte pentru construcţia farurilor, având suprafeţe reflectorizante bune;
- se poate depune pe diverse suprafeţe sub formă de filme subţiri de înaltă transparenţă.

Tehnologii de prelucrare

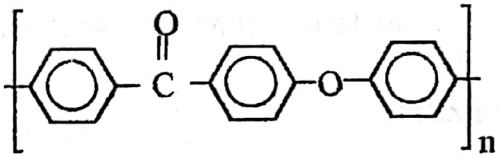
- formarea prin injecţie;
- extruderea;
- termoformarea;
- formarea prin suflare sau sub vacuum;
- formare rotativă;
- acoperire în pat fluidizat;
- turnarea.

Scanned with OKEN Scanner

9.6.3. POLIETERETERCETONA, PEEK

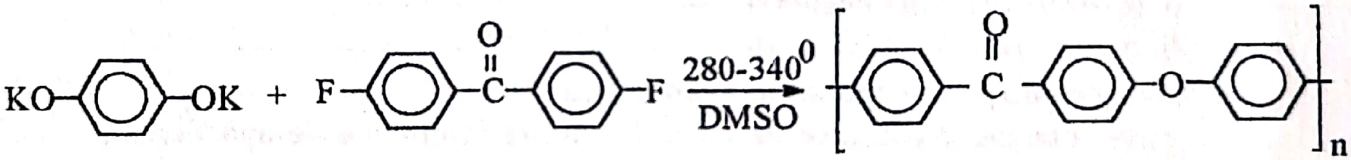
Este un material termoplastic de înaltă performanţă. Este semicristalin; la temperatura camerei este tenace, rezistent şi rigid. La temperatură ridicată îşi păstrează bine ductilitatea. A fost sintetizat în laborator pentru prima dată în 1977. Este un material scump din cauza preţului ridicat al monomerilor din care se sintetizează.

Structura.



Sinteză-polimerizare

PEEK se obţine prin reacţia dintre sarea de potasiu a hidrochinonei şi difluorobenzofenonă în solvenţi ca dimetilsulfoxidul, sulfolanul sau difenil sulfona, la temperaturi foarte ridicate.



Proprietăţi

În tabelul 9.22. prezentăm proprietăţile esenţiale ale PEEK.

Tabel 9.22.

Materialul: POLIETERETERCETONA-PEEK

Proprietatea	**Valoarea**	**Unităţi de măsură**	**Testul**
Proprietăţi mecanice			
Densitatea	1,32	g/cm^3	D792
Rezistenţa la tracţiune	92	MPa	D638
Modulul de elasticitate	3600	MPa	D638
Modulul de încovoiere	3660	MPa	D790
Alungirea la rupere	50	%	D638
Duritatea	R126		D785
Proprietăţi termice			
Deflecţia T @ 264 psi	320	°C	D648

Scanned with OKEN Scanner

Deflecţia T @ 66 psi		°C	D648
Punctul de înmuiere Vicat		°C	D1525
Indicele UL de temperatură	250	°C	UL746B
Flamabilitatea UL	V-0		UL94
Coeficientul de dilatare termică liniară	47 x 10-4	mm/mm/°C	D696
Proprietăţi de mediu			
Absorbţia apei	0,5	%	D570
Claritatea		% transmisie	D1003
Dezagregarea în aer liber	-4	%	D1435
Rezistenţe chimice			
-la acizi slabi	nu este atacată		D543
-la acizi tari	este atacată		D543
-la alcalii slabe	Nu este atacată		D543
-la alcalii tari	Nu este atacată		D543
-la solvenţi cu masă moleculară mică	Nu este atacată		D543
-la alcooli	Nu este atacată		D543
Proprietăţi electrice			
Rezistenţa dielectrică	19	kV/mm	D149
Constanta dielectrică	3,2		D150
Factorul de putere	0,999		D150
Alte proprietăţi			
Punctul de topire	335	°C	D3418
Temperatura de tranziţie sticloasă	145	°C	D3418

Remarcăm:

- temperatura de topire ridicată, 335°C;
- temperatura de tranziţie sticloasă, 145°C;
- gradul de cristalinitate mediu, 35%.

În stare cristalizată formează sferulite, adică o aranjare radială, paralelă cu axa cristalografică b a lamelelor care, pe lungime au o structură compusă din domenii cristalizate în sistemul rombic, separate de polimer amorf;

- proprietăţi sub sarcină care se păstrează bine lungi perioade de timp;
- rezistenţă la oboseală excelentă;
- la temperatura camerei materialul este dur şi rigid;

Scanned with OKEN Scanner

- PEEK arată o tranziţie de la fragil la ductil la temperatura de -15°C;
- la temperatură ridicată, PEEK îşi conservă bine ductilitatea, având o temperatură de lucru continuu de 250°C;
- PEEK are o excelentă rezistenţă la lichide organice şi anorganice. Totuşi acidul sulfuric concentrat dizolvă materialul;
- PEEK are o rezistenţă excepţională la degradarea prin hidroliză;
- PEEK este degradat de razele UV;
- PEEK este un excelent izolator electric;
- PEEK nu se aprinde şi nu are nevoie de aditivi antiflamă;
- PEEK produce la ardere cel mai puţin fum dintre toţi polimerii termoplastici.

Aplicaţii.

- izolatori pentru acoperirea firelor electric conductoare;
- componente de mare precizie în diverse aparate;
- pentru fabricarea conectorilor şi a altor componente electrice performante la temperaturi ridicate;
- vase şi bazine pentru apă, valve, componente de pompe care lucrează cu apă la temperaturi ridicate;
- filmele subţiri de PEEK au avantajul flamabilităţii reduse şi a cantităţii reduse de fum la ardere. Sunt preferate pentru interiorul avioanelor şi elicopterelor;
- aplicaţiile sunt limitate la domeniile industriale care pot suporta preţul ridicat al materialelor PEEK

Tehnologii de prelucrare.

Se aplică tehnologiile obişnuite:

- formarea prin injecţie;
- extruderea;

Se pretează, însă, în circumstanţe speciale şi toate celelalte tehnologii.

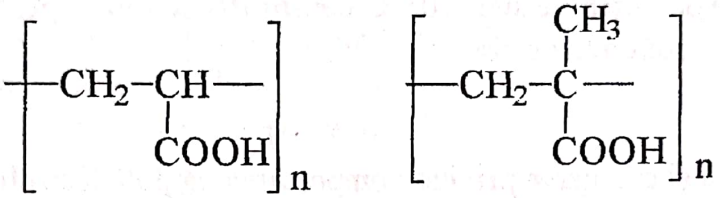
Scanned with OKEN Scanner

9.7. POLIMERI ACRILICI.

9.7.1. POLIMERI AI ACIDULUI ACRILIC (PA) ŞI METACRILIC (PMA)

Acidul poliacrilic şi polimetacrilic sunt materiale solide transparente, casante, ce nu pot fi deformate.

Structuri.



acid poliacrilic

acid polimetacrilic

Sinteză

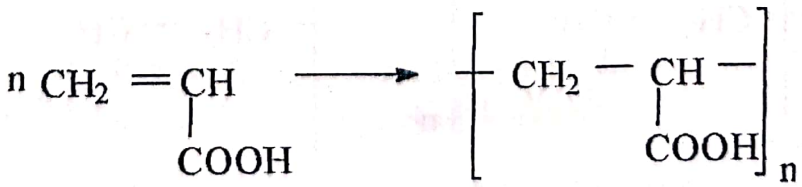
Ambii monomeri, acidul acrilic şi acidul metacrilic sunt extrem de reactivi. Polimerizează uşor la lumină şi temperatură. De aceea, conservarea lor se poate face doar în prezenţa inhibitorilor şi la temperaturi scăzute.

Polimerizarea monomerilor acrilici se face în soluţie cu ajutorul iniţiatorilor radicalici sau iniţiatorilor redox.

Polimerizarea în soluţie apoasă

- concentraţia monomerilor, până la 25%;
- iniţiatorii radicalici cer o temperatură de 90-100°C;
- iniţiatorii redox conduc polimerizarea la 60°C;
- adaosul de Fe la iniţiatorul redox permite polimerizarea la temperaturi de 0-10°C.

Polimerizarea în solvent organic are loc cu acelaşi tip de iniţiatori. Se preferă benzenul ca solvent, fiind solvent pentru monomer şi nesolvent pentru polimer.



Acidul acrilic şi metacrilic pot copolimeriza. Dintre cei mai interesanţi copolimeri sunt cei cu acrilonitrilul şi metacrilonitrilul, cu stirenul şi cu divinilbenzenul.

Acesta din urmă constituie agentul de reticulare pentru obţinerea unei clase de schimbători de ioni.

Proprietăţi

Încălzirea peste 200°C a acidului polimetacrilic produce fie depolimerizare, fie o reticulare. Produsul reticulat se descompune rapid peste 350°C. Acidul poliacrilic reticulează şi el termic şi se descompune sub 400°C.

Solubilitatea acidului polimetacrilic în monomer, apă, dimetilformaldehidă şi alcooli inferiori este totală. Acidul poliacrilic nu este solubil în monomer.

Temperaturile de vitrifiere sunt 106°C pentru PA şi 130°C pentru PMA.

Ambii polimeri sunt acizi slabi.

Utilizări

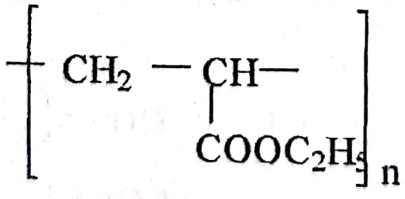
- studii intensive şi extensive privind comportarea ca polielectroliţi;
- ca agenţi de "îngroşare" a latexurilor;
- ca emulgatori;
- în industria cosmetică pentru diverse creme şi loţiuni;
- în industria hârtiei;
- ca agenţi de floculare sunt utilizaţi în funcţie de masa moleculară şi conţinutul de grupe -COOH pe lanţ.

O masă moleculară mică (10.000) şi un conţinut mare de grupe -COOH pe lanţ furnizează excelenţi agenţi dispersanţi. O masă moleculară de ordinul a 300.000 şi un conţinut mai mic de grupe -COOH abilitează polimerul să funcţioneze ca un excelent floculant.

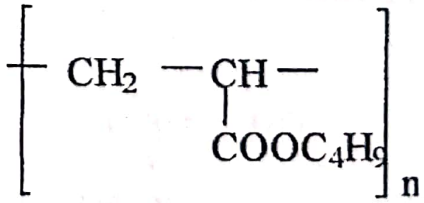
9.7.2. POLIESTERI AI ACIDULUI ACRILIC

Dintre cei mai importanţi poliesteri ai acidului acrilic menţionăm: esterii etilic şi butilic ai acidului poliacrilic, cunoscuţi sub denumirea de "elastomeri acrilici".

Structură.



ester etilic al acidului poliacrilic



ester butilic al acidului poliacrilic

Scanned with OKEN Scanner

Polimerizarea este iniţiată radicalic: sub influenţa luminii, temperaturii sau cu compuşi peroxidici conţinând grupări active (hidrogenul în poziţia α şi grupa eterică); aceşti polimeri pot fi vulcanizaţi cu: amine, peroxizi, oxizi metalici, hidroxizi.

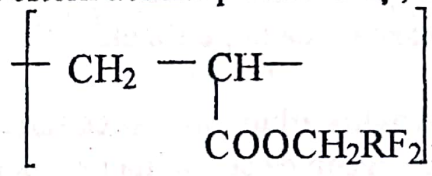
Proprietăţile elastomerilor vulcanizaţi:

- caracter de elastomer în intervalul de temperatură de la -23°C la +200°C;
- rezistenţă la oxidare, la temperaturi normale şi ridicate;
- excelentă rezistenţă la îndoiri repetate;
- excelentă rezistenţă la ozon;
- excelentă rezistenţă la decolorare la lumină;
- excelentă rezistenţă solară;
- rezistenţă la uleiuri la temperaturi ridicate;
- rezistenţă la alungire;
- impermeabilitate la gaze;
- elongaţie la rupere 100-400%;
- duritate Schor: 40-90.

Aplicaţii - ca orice elastomer, ţinând seama de proprietăţile enunţate.

Nu sunt recomandate pentru utilizare în vapori de apă, metanol, etilenglicol sau medii alcaline.

Rezistenţă la solvenţi şi o flexibilitate mai mare în prezenţa uleiurilor, chiar la temperatură ridicată o au esterii acrilici perfluoruraţi, cu structurile:



unde RF_2 = $-CH_2-CF_2-CF_2-CF_3$

$-CH_2-CF_2-CF_2-O-CF_3$

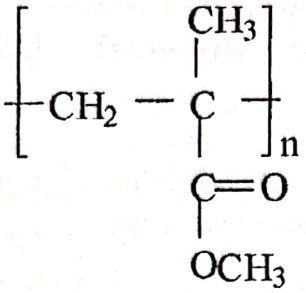
9.7.3. POLIMETACRILATUL DE METIL (PMMA)

Sinonim: Plexiglas, Acrylit, Cyrolit, Degalan

Este un polimer termoplastic dur, rigid, casant. Este unul dintre cei mai importanţi poliesteri acrilici nemodificaţi.

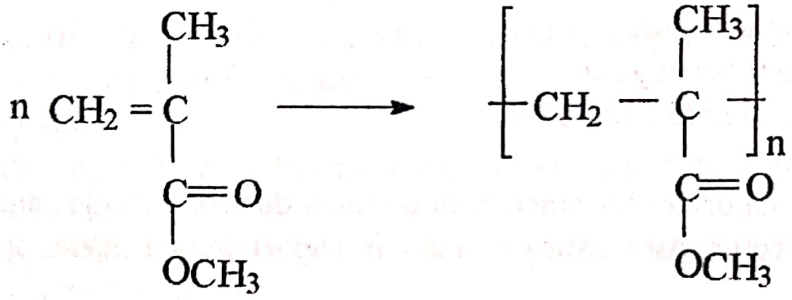
Scanned with OKEN Scanner

Structura.



Sinteza.

Polimerizarea iniţiată prin radicali liberi a metilmetacrilatului este procedeul industrial predominant utilizat.



Iniţiatorii radicalici pot fi compuşi peroxidici, azoderivaţi, sisteme redox. De asemenea, iniţierea termică, fotopolimerizarea, sau cea indusă de radiaţii este posibilă.

Procedeele ce uzează de acest tip de iniţiere sunt:

- polimerizarea în bloc;
- polimerizarea în soluţie de hidrocarburi aromatice sau solvenţi cloruraţi;
- polimerizarea în emulsie cu agenţi de suprafaţă neionici sau anionici;
- polimerizarea în suspensie - iniţiatorul este solvit în monomer, iar faza apoasă este mediul de dispersie şi agent de transfer termic. Procesul se petrece ca şi cum fiecare picătură ar fi o "minipolimerizare" în bloc.

Metilmetacrilatul poate fi polimerizat anionic cu derivaţi organolitici sau metale alcaline în amoniac lichid. Timpul de reacţie este mult redus, iar temperaturile sunt negative. Se formează polimeri cu masă moleculară mare şi cu o configuraţie sindiotactică sau izotactică, în funcţie de condiţiile stricte de reacţie. Dacă secvenţele regulate au minimum 20 de unităţi polimere, polimerul, de obicei amorf, va prezenta segmente cristaline.

PMMA odată format se pretează la sinteza de copolimeri bloc şi grefaţi.Dacă la terminalul unui lanţ se crează un centru activ (de obicei radicalic), aici se poate ataşa un alt polimer, obţinându-se un **copolimer bloc.** Dacă centrul activ este plasat de-a lungul catenei PMMA, se va forma un **copolimer grefat**.

Deosebit de importanţi prin proprietăţile lor sunt copolimerii metacrilatului de metil cu derivaţi de acid acrilic, butadiena, cloroprenul etc.

Copolimerizarea metacrilatului de metil cu nitrilul acidului acrilic conduce la obţinerea unui polimer transparent, cu rezistenţa mecanică ridicată, folosit la fabricarea sticlei "securit".

Copolimerii metacrilatului de metil cu stirenul sau cu derivaţii m- şi p-cloruraţi ai stirenului sunt produse dure, cu strălucire, insolubile şi infuzibile.

O serie de copolimeri ai metacrilatului de metil pot avea structură tridimensională, dacă monomeri sunt esteri dialilici ai acidului oxalic, succinic, fumaric sau maleic. Aceşti copolimeri transparenţi au o serie de proprietăţi optice.

Butadiena copolimerizează cu metacrilatul de metil, formând un elastomer cu structură lineară, cu condiţia ca reacţia să aibă loc în atmosferă inertă.

În unele sisteme, metacrilatul de metil poate interveni ca un al treilea component, fără de care copolimerizarea altor doi monomeri (stiren şi acetat de vinil) nu poate avea loc.

Proprietăţi.

In tabelul 9.23. sunt consemnate proprietăţile PMMA de folosinţă generală.

Tabel 9.23.

Materialul: POLIMETILMETACRILAT - PMMA

Proprietatea	Valoarea	Unităţi de măsură	Testul
Proprietăţi mecanice			
Densitatea	1,17 - 1,19	g/cm^3	D792
Rezistenţa la tracţiune	La rupere 48 - 76	MPa	D638
Modulul de elasticitate	2241- 3240	MPa	D638
Modulul de încovoiere	2241 - 3172	MPa	D790
Alungirea la rupere		%	D638
Duritatea	Scala codificată M68-105		D785
Proprietăţi termice			
Deflecţia T @ 264 psi	74 -105	°C	D648
Deflecţia T @ 66 psi	79 - 107	°C	D648
Punctul de înmuiere Vicat	82 - 110	°C	D1525
Indicele UL de temperatură	50 - 90	°C	UL746B

Scanned with OKEN Scanner

Flamabilitatea UL	Codificat HB		UL94
Coeficientul de dilatare termică liniară	50 - 90 x 10^{-4}	mm/mm/°C	D696
Proprietăţi de mediu			
Absorbţia apei	0,1 - 0,4	%	D570
Claritatea	91 - 92	% transmisie	D1003
Dezagregarea în aer liber	O uşoară îngălbenire după 1095 zile	%	D1435
Rezistenţe chimice			
-la acizi slabi	nu este atacată		D543
-la acizi tari	Puţin la solubil		D543
-la alcalii slabe	nu este atacată		D543
-la alcalii tari	nu este atacată		D543
-la solvenţi cu masă moleculară mică	Solubil la neatacat		D543
-la alcooli	nu este atacată sau foarte slab atacat		D543
Proprietăţi electrice			
Rezistenţa dielectrică	16 - 20	kV/mm	D149
Constanta dielectrică	2,2 - 2,8		D150
Factorul de putere	0,3		D150
Alte proprietăţi			
Punctul de topire	N/A	°C	D3418
Temperatura de tranziţie sticloasă	85 - 105	°C	D3418

Sunt de remarcat câteva proprietăţi:

- orientarea moleculară are un efect foarte important asupra proprietăţilor;
- materialele pot fi folosite până la -40°C;
- PMMA este un material inflamabil;
- este un bun izolator termic;
- este un excelent material de glazurare;
- absoarbe umezeala;
- are o rezistenţă la impact mai mare decât sticla;
- PMMA este mai dur decât multe materiale termoplastice;

Scanned with OKEN Scanner

- rezistenţa la rupere, la compresiune şi modulul de elasticitate sunt de două ori mai ridicate ca la polietilena de mare densitate;
- PMMA este mai greu ca apa, dar mai uşor decât multe metale;
- optic, PMMA concurează sticla. Transmite 92% din lumina albă, reflectă 4% şi absoarbe sub 0,5%. Este transparent la grosimi de şase ori mai mari ca grosimea la care sticla este transparentă;
- are excelentă stabilitate la lumină;
- absoarbe puţină radiaţie UV, cel pur fiind transparent pentru razele UV, raze X şi γ. Filmele subţiri sunt transparente la radiaţii γ şi β, dar absorb neutronii.
- are o bună rezistenţă chimică la apă, baze, soluţii de săruri anorganice, acizi anorganici, hidrocarburi alifatice, grăsimi, uleiuri;
- nu rezistă la hidrocarburi aromatice, acid sulfuric concentrat, esteri şi cetone.
- rezistă bine în condiţiile atmosferice şi la lumina solară; după 20 de ani de utilizare în astfel de condiţii, produsele pierd puţin din proprietăţi;
- are conductivitate electrică scăzută;
- rezistenţa electrică ridicată şi lipsa de contractibilitate duce la utilizarea PMMA la întrerupătoare pe liniile de înalt voltaj;
- are rezistenţă dielectrică ridicată;
- adosul de coloranţi sau altor aditivi scad uşor rezistenţa PMMA.

Aplicaţii.

Principalele **avantaje** ale PMMA decurg din următoarele proprietăţi:

- claritate şi transparenţă foarte bune;
- excelentă stabilitate faţă de apă;
- excelentă stabilitate dimensională;
- rigiditatea, duritatea şi tenacitatea foarte bune;
- PMMA este disponibil într-o mare varietate de forme şi culori. Există peste 100 de varietăţi de PMMA.

Dezavantaje:

- slabă rezistenţă la abraziune;
- inflamabilitate;
- rezistenţă chimică slabă la unele chimicale;
- temperatura până la care produsele se pot utiliza se limitează la 93°C sau mai puţin.

Utilizarea sub diferite forme a PMMA poate fi rezumată astfel:

PMMA-foi

- înlocuitor al sticlei;
- afişaje luminoase;

Scanned with OKEN Scanner

- rame, cutii;
- sticlă incasabilă;
- sticlă pentru sere şi bolţi;
- parbrize şi geamuri pentru locomotive şi vagoane;
- dispersori de lumină (la mijloacele de transport);
- oglinzi;
- bolţi de avion;
- geamuri de avion;
- mobilier;
- produse sanitare;
- foi de protecţie pentru utilaje şi aparate.

PMMA-format şi extrudat

- mânere şi butoni pentru uşi;
- tuburi de lumină;
- dispozitive de semnalizare luminoasă;
- carcase de far;
- medalioane;
- panel pentru instrumente;
- indicatori de nivel;
- afişaje;
- abajururi stradale;
- echipamente de protecţie;
- sertare de congelatoare şi frigidere;
- vitrine şi rafturi medicale;
- vitrine şi rafturi stomatologice;
- ambalaje.

PMMA-bare, tuburi, fire

- instrumente medicale;
- tuburi uşoare;
- tuburi de lumină;
- sculpturi;
- mobilier;
- componente electrice;
- lentile pentru diverse aparate optice;
- lentile de vedere;
- afişaje;
- rafturi şi vitrine de laborator.

Scanned with OKEN Scanner

Foile de PMMA sunt disponibile în grosimi de la 0,76 la 153 mm. Barele şi tuburile sunt disponibile într-o mare varietate de dimensiuni şi calităţi. Foile au o mare varietate de grosimi, mărimi, texturi şi culori. Marea majoritate a varietăţilor de PMMA utilizabil tehnic au adaosuri de coloranţi, stabilizatori UV şi agenţi antiflamă.

PMMA-ca material de acoperire şi impregnare

Se aplică direct emulsia sau dispersia de polimer

- pentru acoperirea obiectelor din piele în scopul conservării flexibilităţii, colorării;
- operaţii de procesare şi finisare a textilelor din lână şi bumbac;
- vopsele pentru exterior aderente, flexibile şi cu rezistenţă a culorilor;
- în industria hârtiei, ca liant al fibrelor sau agent de legătură cu pigmentul;

PMMA-reticulat, utilizat ca răşină schimbătoare de ioni pentru:

- condiţionarea apei;
- separarea aminoacizilor;
- recuperarea alcaloizilor.

Tehnologii de prelucrare

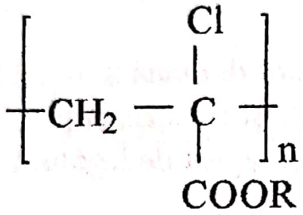
- formare prin injecţie;
- extrudere;
- termoformare;
- formare mecanică;
- turnare;
- compresiune-transfer.

Scanned with OKEN Scanner

9.7.4. POLIESTERI ACRILICI 2-HALO SAU 2-CIANO SUBSTITUIȚI

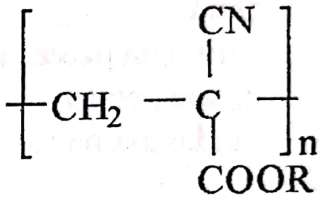
Sunt materiale termoplastice transparente dure, foarte rezistente la sfărâmare sau zgâriere. În ciuda dificultăților de manipulare a monomerilor (toxicitate avansată) şi a preţului de cost ridicat, polimerii şi-au găsit domenii de vârf de aplicare în industria aerospaţială şi în medicină.

Structură.



poliester 2-cloracrilic

R = CH_3, n C_3H_7, n C_4H_9



poliester 2-cianacrilic

R = CH_3, n C_3H_7, n C_4H_9

Sinteză-polimerizare

Metodele de sinteză sunt comune cu cele pentru polimetacrilatul de metil. Se remarcă o tendinţă mai mare de polimerizare faţă de esterii acrilici şi metacrilici corespunzători.

Proprietăți-utilizări.

Poliesterii 2-cloracrilici sunt:

- transparenţi la un interval larg de lungimi de undă, de la UV la vizibil;
- rezistenţi la sfărâmare;
- stabili termic. O probă de grosimea foii de hârtie nu suferă nici o modificare , ţinută 500 de ore la 120°C;
- rezistenţă la alungire şi încovoiere, duritate la temperatură mai mare decât PMMA;
- se pot fabrica spume rigide cu proprietăţi de autostingere;
- excelentă rezistenţă la solvenţi de diferite categorii;
- datorită temperaturii înalte de înmuiere poate fi strunjit şi găurit sau polizat perfect;

Una dintre cele mai importante utilizări este "glazurarea" materialelor pentru avioanele supersonice.

Poliesterii 2-cianacrilici sunt dificil de prelucrat, având capacitatea de a se degrada la temperaturi ridicate. Polimerul turnat are proprietăţi comparabile cu a PMMA.

Scanned with OKEN Scanner

Unul dintre cele mai largi domenii de utilizare a acestui polimer este acel al adezivilor. De fapt, pe suprafeţele de lipit se aplică un strat de monomer adus la o vâscozitate convenabilă, care polimerizează rapid în interval de câteva secunde, până la câteva minute.

Adezivii cianacrilici nu conţin solvent, nu uzează de catalizatori, căldură sau presiune. Sunt monocomponenţi şi au acţiune imediată. Stratul de adeziv format este tolerabil biologic, netoxic şi nealergic.

Materialele lipite sunt diverse:

- cauciuc-metal;
- mase plastice-metal;
- cauciuc-textile;
- materiale poroase (ceramice, ferite) - piele sau materiale plastice;
- materiale plastice între ele;
- piele (naturală sau sintetică)-metal.

Cel de-al doilea domeniu important pentru adezivii cianacrilici este medicina. Particulele de adeziv cianacrilic acoperă rapid o rană în ţesut, fiind resorbite în trei săptămâni, fără a împiedica procesul regenerativ. Pelicula nu este toxică, nu este cancerigenă şi nu cauzează alergii.

Se crează astfel o protecţie ermetică împotriva infecţiilor secundare, cicatrizarea fiind mai rapidă şi estetică.

Sunt folosiţi în chirurgia organelor interne (ficat, splină, plămâni), maxilofacială, în otorinolaringologie şi boli de ochi, pentru organe cu suprafaţă redusă (tract intestinal) şi pentru ţesuturi care rezistă la presiuni (muşchi, tendoane).

În tratamentul protector dento-gingival, compoziţia peliculogenă mai conţine stimulatori de regenerare şi eventuali agenţi antiseptici cu spectru larg de acţiune.

Scanned with OKEN Scanner

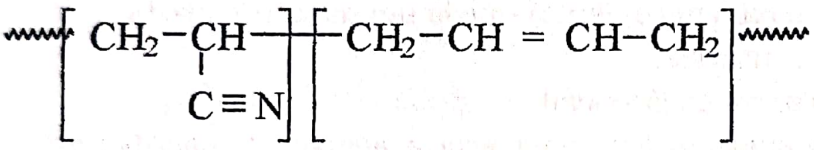
9.8. COPOLIMERI ACRILICI

9.8.1. COPOLIMER ACRILONITRIL-BUTADIENA (NBR)

Denumiri comerciale: Perbunan, Buna N, Polimer NBR, Butakon, Butapren, Krynac

Este un elastomer cu masă moleculară mare şi slabe ramificări. De multe ori, pentru a se obţine proprietăţi specifice, poate încorpora mici procente din al treilea comonomer.

Structura.



Sinteza

Polimerizarea acrilonitrilului cu butadiena are loc prin iniţiere radicalică cu H_2O_2. Însuşi acrilonitrilul este accelerator al vitezei de polimerizare. Raportul optim al monomerilor butadienă: acrilonitril este de 75 : 25 părţi în greutate.

Unităţile de butadienă din copolimer se prezintă de cele mai multe ori în structura trans 1,4. Acest procent contribuie la proprietăţi mecanice superioare cauciucului SBN.

Polimerizarea este efectuată în emulsie.

Proprietăţi

NBR se compoundează cu oxizi metalici, acid stearic, negru de fum, sulf sau disulfură de tetrametiltiuram. Principalele proprietăţi ale unui astfel de compound sunt menţionate în tabelul 9.24.

Scanned with OKEN Scanner

Tabel 9.24.
Material: COPOLIMER ACRILONITRIL - BUTADIENĂ

Proprietatea	Valoare
Greutate specifică	1,185
Temperatură de vulcanizare	151,7°C
Timp de vulcanizare	30
Rezistenţa la alungire, psi	3475
Elongaţie %	380
Duritate Shore	73

Cauciucurile nitrilice sunt rezistente la uleiuri, au o bună rezistenţă la alungire, la abraziune şi o durată de viaţă remarcabilă. Au o bună vâscozitate datorită prezenţei grupelor polare nitrilice şi astfel formează adezivi de bună calitate.

Stabilitatea lor termică este superioară cauciucului natural, deşi, la temperaturi scăzute devin casanţi.

Aplicaţii:

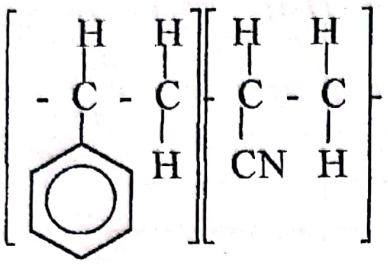
- etanşări şi căptuşeli pentru recipienţii de ulei şi gazolină;
- furtunuri pentru ulei;
- curele de transmisie;
- în industria textilă şi a pielăriei, latexurile nitrilice sunt utilizate pentru creşterea rezistenţei la abraziune şi drept suport pentru pigmenţi;
- în papetărie-pentru acoperiri protectoare împotriva apei şi grăsimilor.

9.8.2. STIREN-ACRILONITRILUL, SAN
Sinonime: Lustran, San, Tyril

Copolimerii stiren-acrilonitrilici sunt materiale termoplastice caracterizate de o excelentă claritate, rezistenţă la impact şi având o bună rezistenţă chimică. Ca produs comercial apare întâi în 1937, cu aplicaţii în acoperiri şi lacuri.

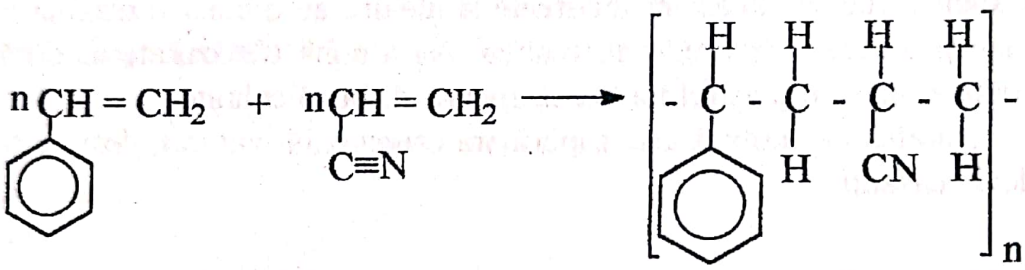
Scanned with OKEN Scanner

Structura



Sinteză-polimerizare

SAN se obține prin reacția monomerilor stiren și acrilonitril:



Acrilonitrilul și stirenul prezintă o semnificativă tendință de alternanță în lanțul copolimerului.

Se utilizează următoarele tehnologii de polimerizare:

- în bloc, la o temperatură medie de 130-180 °C ;
- emulsie;
- suspensie;
- proces continuu în masă.

Emulsia și suspensia prezintă un control mai facil al reacției. Inițierea este făcută cu peroxizi.

Proprietăți

În tabelul 9.25. prezentăm sinteza proprietăților SAN, din care remarcăm câteva:

- optic foarte clar;
- duritate ridicată;
- rigiditate bună;
- excelentă stabilitate dimensională;
- tenacitate pe termen lung;

Scanned with OKEN Scanner

- bună rezistenţă chimică;
- bună rezistenţă la abraziune;
- bună rezistenţă la fluaj sub sarcină;
- proprietăţi termice mai bune decât ale altor polimeri transparenţi;
- rezistenţă bună la solvenţi mai puţin solvenţi aromatici şi cetone.

Tabel 9.25.
Materialul:COPOLIMER STIREN - ACRILONITRIL (SAN)

Proprietatea	Valoarea	Unităţi de măsură	Testul
Proprietăţi mecanice			
Densitatea	1,07	g/cm^3	D792
Rezistenţa la tracţiune	57 -75	MPa	D638
Modulul de elasticitate	3420 -3720	MPa	D638
Modulul de încovoiere	3080 - 3560	MPa	D790
Alungirea la rupere	2,0 - 3,5	%	D638
Duritatea	Rockwell	M 80-83	D785
Proprietăţi termice			
Deflecţia T @ 264 psi	99 -109	°C	D648
Deflecţia T @ 66 psi	103 -115	°C	D648
Punctul de înmuiere Vicat	108 - 113	°C	D1525
Indicele UL de temperatură	60	°C	UL746B
Flamabilitatea UL	94 HB		UL94
Coeficientul de dilatare termică liniară	$6,7 \times 10^{-4}$	mm/mm/°C	D696
Proprietăţi de mediu			
Absorbţia apei	0,05 - 0,40	%	D570
Claritatea	87 - 89	% transmisie	D1003
Dezagregarea în aer liber	Îngălbenire	%	D1435
Rezistenţe chimice			
-la acizi slabi	Nu este atacat		D543
-la acizi tari	Slab atacat		D543
-la alcalii slabe	Nu este atacat		D543
-la alcalii tari	Slab atacat		D543
-la solvenţi cu masă moleculară mică	Slab atacat		D543
-la alcooli	foarte slab		D543

Scanned with OKEN Scanner

	atacat		
Proprietăţi electrice			
Rezistenţa dielectrică	12 - 16	kV/mm	D149
Constanta dielectrică	2,6 - 3,0		D150
Factorul de putere	0,008 - 0,010		D150
Alte proprietăţi			
Punctul de topire		°C	D3418
Temperatura de tranziţie sticloasă	115	°C	D3418

Aplicaţii

Componente pentru maşina de spălat, pentru agregatele de aer condiţionat, carcase pentru mixere, aparate de uscat părul, diverse dispozitive de uz general, cutii pentru casete video, componente pentru telefoane, boxe diverse, carcase de baterii de automobil, farfurii, căni, cutii pentru dulciuri, cutii pentru cosmetice, dispozitive medicale diverse, panel pentru geamuri, uşi, rafturi, cutii pentru vopsele, carcase de brichete ş. a.

Copolimerii SAN sunt mai ieftini decât alţi polimeri transparenţi. Se utilizează în multe aplicaţii critice, unde alţi polimeri nu corespund.

Tehnologii de prelucrare

SAN se prelucrează prin tehnologii convenţionale:

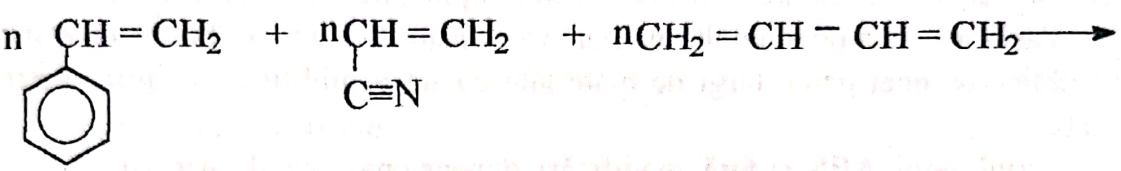
- formare prin injecţie;
- extrudere;
- termoformare;
- compresie/transfer.

9.8.3. ACRILONITRIL-BUTADIENA-STIRENUL, ABS

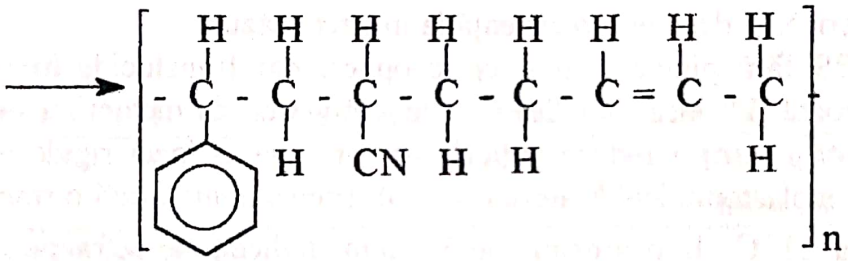
Materialele plastice ABS se obţin prin polimerizarea a trei monomeri : acrilonitrilul, butadiena şi stirenul. Sunt alcătuite dintr-o fază continuă de stiren-acrilonitril şi o fază dispersă de butadienă. ABS este unul din membrii unei întregi familii de polimeri termoplastici, ce diferă prin concentraţiile monomerilor, masa moleculară şi morfologia fazei elastice.

Scanned with OKEN Scanner

Structura



stiren acrilonitril butadiena



copolimer ABS

Sinteză-polimerizare

ABS se obţine prin trei reacţii de polimerizare distincte:

- întâi este produsă polibutadiena printr-o polimerizare radicalică;
- pe acest elastomer se grefează stirenul şi acrilonitrilul;
- în al treilea rând, stirenul şi acrilonitrilul sunt copolimerizaţi pentru a forma faza continuă, rigidă.

Prima reacţie din care se obţine elastomerul, se desfăşoară separat. Acest elastomer este materia primă în procesul polimerizării ABS. A doua şi a treia polimerizare, care se produc simultan, într-un singur proces, duc la o adevărată gamă de produse ABS cu proprietăţi dictate de compoziţie. Materialele ABS comerciale au următoarea compoziţie:

- 15-30% acrilonitril;
- 5-30% butadienă;
- 45-75% stiren.

Scanned with OKEN Scanner

Proprietăți

ABS reprezintă o familie de polimeri termoplastici duri şi tenaci. Faza rigidă din ABS le asigură rezistența. Tenacitatea ABS este funcție de compoziția elastomerului şi de greutatea moleculară a fazei rigide. Valorile obținute din testul de impact Izod pentru ABS sunt cuprinse între 107 şi 534 J/m. Materialele ABS care au o rezistență la impact ridicată, au, în schimb, o rezistență la tracțiune mai mică şi o duritate mai mică.

Variațiile compoziționale numeroase posibile, dar şi variațiile structurale, permit obținerea unei game largi de materiale cu un echilibru dorit între rezistență şi tenacitate.

Copolimerii ABS suferă modificări dimensionale când sunt supuşi sarcinilor pentru lungi perioade de timp. Materialele termoplastice ABS care au înaltă rezistență la impact, au şi cea mai mică rezistență la fluaj. Materialele ABS au o rezistență la oboseală cuprinsă între 0,50 şi 0,75% (testul clasic de rezistență la încovoiere la 1700 cicluri pe minut). Polimerii din familia ABS de temperatură înaltă conțin o cantitate redusă de fază elastomerică, şi deci au o rezistență la impact scăzută.

Materialele ABS fără pigmenți sunt optic opace, dar translucide în secțiuni subțiri. Transparența poate fi atinsă, dar depinde de adăugarea de metacrilat de metil într-o cantitate suficientă pentru a reduce indicele de refracție al fazei rigide până la valoarea aceluia al masei elastomerice. Materialele ABS transparente arată o transmisie a luminii de 80-87% la 23 °C, la o grosime de 3,2 mm. Indicele de refracție este de 1,51-1,54. Schimbarea importantă de temperatură produce o scădere a transmisiei luminii.

Materialele ABS sunt rezistente la soluții diluate de acizi, alcalii, săruri, alcooli, uleiuri animale, vegetale şi minerale. Acizii concentrați, ca acidul sulfuric sau azotic, produc degradarea materialelor. Proprietățile ABS sunt sintetizate în tabelul 9.26.

Aplicații

Produsele ABS formate prin injecție se utilizează pentru fabricarea carcaselor de malaxoare, mixere, cuptoare cu microunde, uscătoare de păr, maşini, scule, camere frigorifice, frigidere etc.

În industria automotoarelor , materialele ABS de temperatură înaltă se folosesc pentru producerea de panouri de bord, carcase uşoare diverse şi celelalte anexe pentru interiorul auto. Materialele ABS au o suprafață cu luciu foarte bun. Gustul pentru suprafețe de interior mate a condus la producerea de ABS mate.

Proprietăți ca:

- excelentă adezivitate pe suprafețe plane;
- coeficient de expansiune mic;

Scanned with OKEN Scanner

- coeficient de expansiune mic;
- rezistenţă bună la temperatură ridicată au făcut ca 65% din totalul de materiale placate cu mase plastice din industria automobilului să se fabrice din ABS. Aşa sunt: butoni diverşi, rame de geamuri, ornamente decorative, capace de roţi, grile etc.

Alte aplicaţii:

- conducte şi fitinguri;
- telefoane;
- carcase diverse, console;
- corp de barcă;
- snowmobile;
- portbagaje;
- jucării
- mobilier.

Tabel 9.26.
Materialul: ACRILONITRIL-BUTADIENĂ-STIREN, ABS

Proprietatea	**Valoarea**	**Unităţi de măsură**	**Testul**
Proprietăţi mecanice			
Densitatea	1,03-1,06	g/cm^3	D792
Rezistenţa la tracţiune	30-52	MPa	D638
Modulul de elasticitate	2,070-2,760	MPa	D638
Modulul de încovoiere	2,200-2,030	MPa	D790
Alungirea la rupere	2,3-3,5	%	D638
Duritatea	105-112		D785
Proprietăţi termice			
Deflecţia T @ 264 psi	93-104	°C	D648
Deflecţia T @ 66 psi	102-107	°C	D648
Punctul de înmuiere Vicat	94-107	°C	D1525
Indicele UL de temperatură	60	°C	UL746B
Flamabilitatea UL	HB		UL94
Coeficientul de dilatare termică liniară	$7,0\text{-}8,8\times10^{-5}$	mm/mm/°C	D696
Proprietăţi de mediu			
Absorbţia apei	0,20-0,45	%	D570
Claritatea	opac	% transmisie	D1003

Scanned with OKEN Scanner

Rezistenţe chimice			
-la acizi slabi			D543
-la acizi tari			D543
-la alcalii slabe			D543
-la alcalii tari			D543
-la solvenţi cu greutate moleculară scăzută			D543
-la alcooli			D543
Proprietăţi electrice			
Rezistenţa dielectrică	16-31	kV/mm	D149
Constanta dielectrică	2,4-3,8		D150
Factorul de putere	0,007-0,015		D150
Alte proprietăţi			
Punctul de topire	amorf	°C	D3418
Temperatura de tranziţie sticloasă	105-115	°C	D3418

În concluzie, materialele ABS se disting între masele plastice printr-un bun echilibru de proprietăţi: rezistenţă chimică excelentă plus bună rezistenţă la impact plus înaltă rezistenţă mecanică şi o prelucrare facilă. La toate acestea se adaugă o estetică bună şi un preţ rezonabil.

Tehnologii de prelucrare

Materialele ABS sunt procesate prin următoarele tehnologii:

- formare prin injecţie la temperaturi cuprinse între 177-288°C şi o presiune cuprinsă între 69 şi 138 MPa;
- extrudere;
- formare cu aer comprimat;
- termoformare;
- electroplacare;
- laminarea de filme subţiri;
- sudare ultrasonoră;
- lipire cu adezivi.

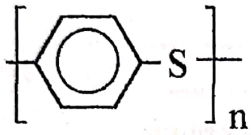
Scanned with OKEN Scanner

9.9. POLIMERI CU SULF ÎN LANȚ

9.9.1. POLIFENILEN-SULFURA, PPS

Este un termoplastic rigid, cu proprietăţi de mare performanţă inginerească. Cunoscută din 1888, ca produs secundar de reacţie, este produsă pentru prima dată în scopuri comerciale, în 1973.

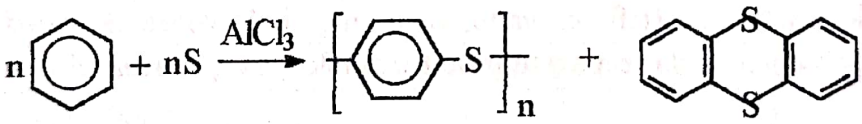
Structura



Sinteză-polimerizare

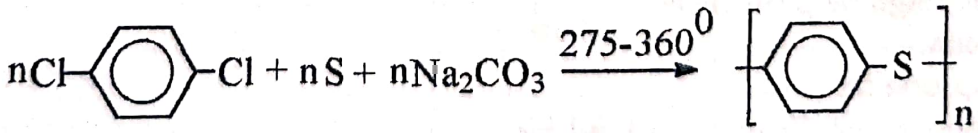
Există trei metode generale de obţinere a polifenilen sulfurilor:

1) O reacţie de **substituţie electrofilă** a sulfului la nuclee aromatice, cu sau fără catalizatori. Catalizatorii sunt de tipul Friedel-Crafts ($AlCl_3$) şi în locul sulfului se pot utiliza S_2Cl_2 sau SCl_2.



benzen — polifenilensulfura 50-80% — produs secundar

2) O reacţie de substituţie nucleofilă a sulfului la dihalogenuri aromatice. Reacţia are loc la temperaturi înalte (275-360 °C), în prezenţa carbonatului alcalin.

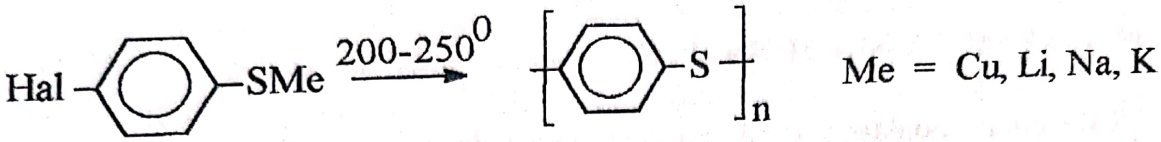


Reacţia poate avea loc şi într-un solvent polar organic între p-diclorbenzen şi sulfură de sodiu. Iniţial se formează un polimer cu masă moleculară mică, care, în timp, îşi extinde lanţul şi , eventual, reticulează.

Metoda se pretează şi la obţinerea politetrafluorsulfurilor.

Scanned with OKEN Scanner

3) Autocondensarea metal-halotiofenoxizilor



Proprietăţi

- excelentă afinitate pentru sticlă şi alţi fileri minerali;
- punctul de topire, 285°C;
- cea mai înaltă rezistenţă la temperatură dintre toate materialele plastice comerciale;
- bună stabilitate dimensională;
- foarte bună rezistenţă la foc;
- PPS este unul dintre polimerii cei mai rezistenţi chimic;
- PPS este un polimer cristalin;
- se comercializează aproape exclusiv materiale compozite cu matrice PPS şi fibre de sticlă, care au proprietăţi mecanice foarte bune: tabelul 9.27.

Aplicaţii

În numeroase aplicaţii mecanice PPS înlocuieşte bine metalele: carcase de pompe, rotori de pompe centrifuge, vane, pistoane, deflectoare de ceaţă destinate să înlăture picăturile de lichid din separatoarele turbinelor, evaporatoarelor şi turnurilor de absorbţie.

În domeniul electronicii, PPS are largi aplicaţii pentru fabricarea conectorilor şi încapsularea circuitelor electronice.

În domeniul automobilului, PPS se foloseşte pentru fabricarea de valve , elemente de generator, senzori, dulii, componente din sistemul de răcire.

În construcţia de aparate: mânere, carcase, grile, acoperiri de protecţie şi izolatori.

Tehnologii de prelucrare

- injecţia;
- compresie-transfer;
- acoperire cu pulbere în pat fluidizat.

Scanned with OKEN Scanner

Tabel 9.27.
Materialul: POLIFENILEN-SULFURĂ, PPS, RYTON-4

Proprietatea	Valoarea	Unități de măsură	Testul
Proprietăți mecanice			
Densitatea	1,67	g/cm^3	D792
Rezistența la tracțiune	1,21	MPa	D638
Modulul de elasticitate		MPa	D638
Modulul de încovoiere	11.700	MPa	D790
Alungirea la rupere	0,9	%	D638
Duritatea	R 123		D785
Proprietăți termice			
Deflecția T @ 264 psi	260	°C	D648
Deflecția T @ 66 psi		°C	D648
Punctul de înmuiere Vicat		°C	D1525
Indicele UL de temperatură	200-220	°C	UL746B
Flamabilitatea UL	V-0/5-V		UL94
Coeficientul de dilatare termică liniară	0,000029	mm/mm/°C	D696
Proprietăți de mediu			
Absorbția apei		%	D570
Claritatea	opacă	% transmisie	D1003
Dezagregarea în aer liber		%	D1435
Rezistențe chimice			
-la acizi slabi	nu este atacată		D543
-la acizi tari			D543
-la alcalii slabe	nu este atacată		D543
-la alcalii tari			D543
-la solvenți cu greutate moleculară scăzută	nu este atacată		D543
-la alcooli	nu este atacată		D543
Proprietăți electrice			
Rezistența dielectrică	17,2	kV/mm	D149
Constanta dielectrică	3,8		D150
Factorul de putere	0,0014		D150
Alte proprietăți			
Punctul de topire	285	°C	D3418
Temperatura de tranziție sticloasă	93	°C	D3418

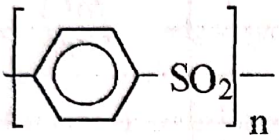
Scanned with OKEN Scanner

9.9.2. POLIFENILEN-SULFONA

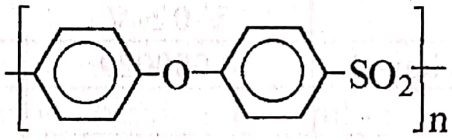
Sinonim: Radel R-5000-transparent;
Radel R-5010-opac

Este un termoplastic amorf de înaltă temperatură, cu un fluaj foarte bun şi o excelentă stabilitate termică sub sarcină, la 180°C. Face parte din familia polisulfonelor aromatice. Apare ca produs comercial în 1976.

Structura

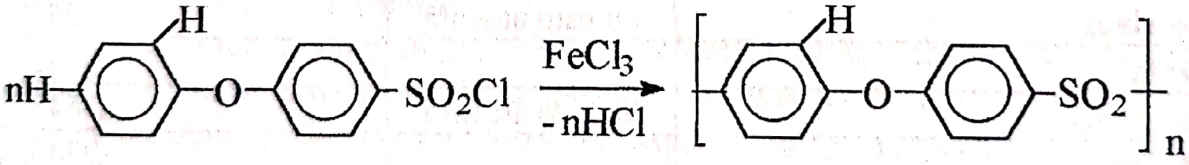


Deoarece catena poliarilsulfonelor este extrem de rigidă, se pot introduce punţi eterice între nucleele aromatice pentru a mai flexibiliza catena. Structura unei astfel de poliaril sulfonă va fi:



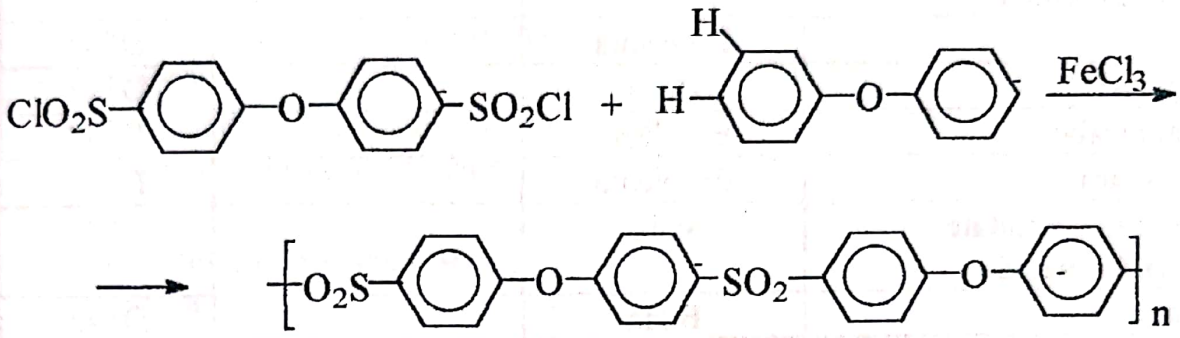
Sinteză-polimerizare

1) Autopolicondensarea unei halogenuri sulfonil aromatice ce conţine doi atomi de hidrogen reactivi.



2) Dacă compusul conţine două grupe de halogen sulfonă, va policondensa cu un compus cu cel puţin doi hidrogeni activi:

Dacă policondensarea se produce şi cu H activ din poziţia orto a difenil eterului, pot apare până la 10% ramificaţii.



Proprietăţi

În tabelul 9.28. se prezintă valorile proprietăţilor esenţiale ale polifenil sulfonei.

Tabel 9.28.
Materialul: POLIFENIL SULFONĂ

Proprietatea	**Valoarea**	**Unităţi de măsură**	**Testul**
Proprietăţi mecanice			
Densitatea	1,29	g/cm^3	D792
Rezistenţa la tracţiune	72	MPa	D638
Modulul de elasticitate	2,140	MPa	D638
Modulul de încovoiere	2,280	MPa	D790
Alungirea la rupere	60	%	D638
Duritatea		Rokwell	D785
Proprietăţi termice			
Deflecţia T @ 264 psi	204	°C	D648
Deflecţia T @ 66 psi		°C	D648
Punctul de înmuiere Vicat		°C	D1545
Indicele UL de temperatură		°C	UL746B
Flamabilitatea UL	V-0		UL94
Coeficientul de dilatare termică liniară	5,5×10^{-5}	mm/mm/°C	D696
Proprietăţi de mediu			
Absorbţia apei		%	D570

Scanned with OKEN Scanner

Claritatea		% transmisie	D1003
Dezagregarea în aer liber		%	D1435
Rezistenţe chimice			
-la acizi slabi	Excelentă		D543
-la acizi tari	Bună		D543
-la alcalii slabe	Excelentă		D543
-la alcalii tari	Excelentă		D543
-la solvenţi cu greutate moleculară scăzută	Slabă		D543
-la alcooli	Bună		D543
Proprietăţi electrice			
Rezistenţa dielectrică	14,6	kV/mm	D149
Constanta dielectrică	3,45		D150
Factorul de putere	$7,64\times10^{-3}$		D150
Alte proprietăţi			
Punctul de topire		°C	D3418
Temperatura de tranziţie sticloasă	220	°C	D3418

Din acest tabel se remarcă proprietăţile care definesc aplicaţiile acestui material:

- excelentă tenacitate la Tg ridicat; tenacitatea se păstrează în intervalul -100-200°C;
- excelentă rezistenţă la fluaj, chiar până la 175 °C;
- excelentă stabilitate hidrolitică, chiar la temperatură ridicată, rezistenţă la sterilizări repetate;
- excelentă rezistenţă la acizi minerali, alcalii şi soluţii de săruri;
- rezistenţe mecanice ridicate;
- se pretează bine pentru electroplacare, ceea ce conduce la utilizări în circuitele imprimate;
- este agresată de cetone, esteri şi hidrocarburi aromatice.

Aplicaţii

Aplicaţiile sunt controlate de comportarea foarte bună la temperaturi ridicate, de caracteristicile de ardere foarte bune şi de tenacitatea sa excelentă pe un interval larg de temperatură, de la -100°C la 200°C. Toate acestea fac din polifenilen-sulfonă un material cu aplicaţii în condiţii critice de lucru, aşa cum sunt:

Scanned with OKEN Scanner

- componente pentru echipamente de siguranţă în funcţionare;
- carcase, cutii de protecţie (măşti de sudură);
- interioare de aeronave;
- plăci pentru circuite imprimate;
- conectori;
- echipamente cu componente transparente;
- vizori şi tuburi transparente.

Tehnologii de prelucrare

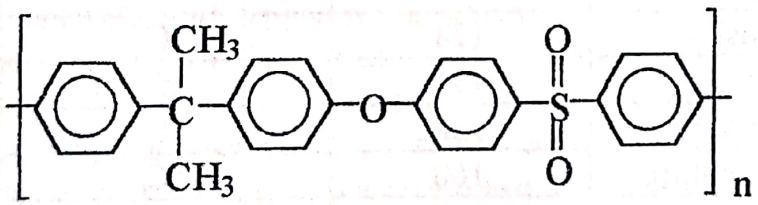
- injecţia;
- extruderea;
- termoformarea.

9.9.3. POLISULFONA, PSO

Sinonime: Udel, Mindel

Polisulfona este un termoplastic amorf cu o ridicată stabilitate hidrolitică, o excelentă stabilitate termică şi proprietăţi electrice bune. Apare ca produs comercial în 1965.

Structura



Din punct de vedere structural face parte din grupa polieter sulfonelor.

Sinteză-polimerizare

PSO se produce prin reacţia dintre sarea disodică de 2,2-bis(4-hidroxifenil) propan şi 4, 4′ -diclorodifenilsulfonă. Polimerizarea se desfăşoară într-un solvent aprotic polar (dimetil-sulfoxid). Puntea eterică şi cea izopropilidenică $\left[-\mathrm{C(CH_3)_2}-\right]$ conferă flexibilitate mai mare lanţului faţă de polieter sulfonă (PES)

Scanned with OKEN Scanner

Proprietăţi

Sumarul proprietăţilor polisulfonei este prezentat în tabelul 9.29. .În comparaţie cu alţi polimeri termoplastici, polisulfona are câteva proprietăţi interesante:

- stabilitate hidrolitică foarte bună;
- stabilitate foarte bună la acizi minerali, alcalii, soluţii saline, detergenţi;
- excelentă stabilitate termică;
- este un polimer tenace şi ductil;
- îşi păstrează rezistenţa la impact, la -100°C;
- are bună rezistenţă la degradarea chimică în prezenţa apei;
- are o slabă rezistenţă la razele ultraviolete.

Tabel 9.29.
Material: POLISULFONA, PSO

Proprietatea	Valoarea	Unităţi de măsură	Testul
Proprietăţi mecanice			
Densitatea	1,24	g/cm^3	D792
Rezistenţa la tracţiune	70,3	MPa	D638
Modulul de elasticitate	2.482	MPa	D638
Modulul de încovoiere	2.689	MPa	D790
Alungirea la rupere	50-100	%	D638
Duritatea		R-120	D785
Proprietăţi termice			
Deflecţia T @ 264 psi	174	°C	D648
Deflecţia T @ 66 psi	181	°C	D648
Punctul de înmuiere Vicat	188	°C	D1545
Indicele UL de temperatură	160	°C	UL746B
Flamabilitatea UL	94V-2 la 3mm		UL94
Coeficientul de dilatare termică liniară	$5,5\times10^{-6}$	mm/mm/°C	D696
Proprietăţi de mediu			
Absorbţia apei	0,3	%	D570
Claritatea	Transparent 5%	% transmisie	D1003
Dezagregarea în aer liber		%	D1435
Rezistenţe chimice			
-la acizi slabi	Neafactată la 93^0C		D543

Scanned with OKEN Scanner

-la acizi tari	Neafectată la 38^{0}C		D543
-la alcalii slabe	Neafectată la 93^{0}C		D543
-la alcalii tari	Neafectată la 38″C		D543
-la solvenţi cu greutate moleculară scăzută	Afectată sub sarcină		D543
-la alcooli	Neafectată		D543
Proprietăţi electrice			
Rezistenţa dielectrică	16,7	kV/mm	D149
Constanta dielectrică	3,10		D150
Factorul de putere	0.005		D150
Alte proprietăţi			
Punctul de topire		°C	D3418
Temperatura de tranziţie sticloasă	185	°C	D3418

Aplicaţii

Polisulfona este cunoscută pentru combinaţia excelentă de proprietăţi: proprietăţi electrice bune + stabilitate hidrolitică foarte bună + înaltă temperatură de curbare. Este un material amorf, tenace şi transparent.

Polisulfona ocupă un important segment din piaţa produselor destinate serviciilor alimentare din cauză că se comportă bine la spălări multiple cu apă şi, în general, are o rezistenţă chimică bună. Se recomandă pentru orice produs alimentar, inclusiv produse lactate. Are avantajul că este transparent, uşor şi rezistent mecanic şi chimic. Se utilizează la construcţia maşinilor de gătit cu microunde, fiind mai uşor şi mai tenace decât sticla. Se utilizează pentru fabricarea maşinilor de măcinat cafea, a echipamentelor de testare la înaltă frecvenţă.

În medicină:

- cutii pentru lentile de contact;
- vase pentru instrumente chirurgicale, rezistente la sterilizări multiple;
- vase, recipiente şi conducte pentru păstrarea şi manipularea acizilor minerali, a clorului dizolvat, a substanţelor caustice.

Se utilizează şi ca membrane de separaţie (pentru separarea hidrogenului gazos din diferite procese). Membranele de polisulfonă se folosesc în aplicaţii de ultrafiltrare şi în procese osmotice.

Scanned with OKEN Scanner

Tehnologii de prelucrare

- formare prin injecţie;
- extrudere;
- formare rotativă;
- compresie-transfer;
- formare mecanică;
- turnare.

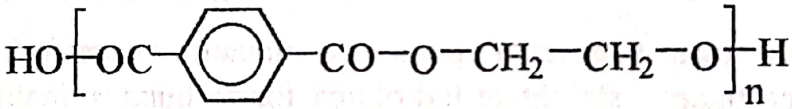
9.10. POLICONDENSATE. POLIESTERI

9.10.1. POLIETILENTEREFTALATUL (PET)

Sinonime: Dacron, Encron

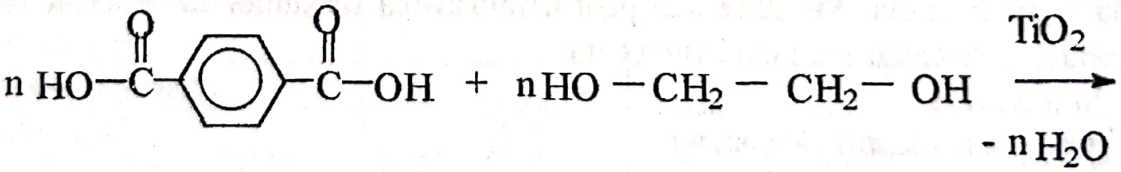
Cel mai răspândit polimer termoplastic utilizat în industria textilă, în producerea de pelicule video şi audio, răşini cu aplicaţii industriale şi alte aplicaţii speciale.

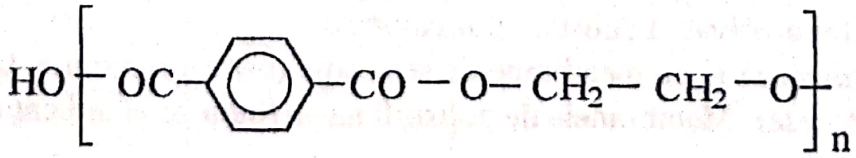
Structură



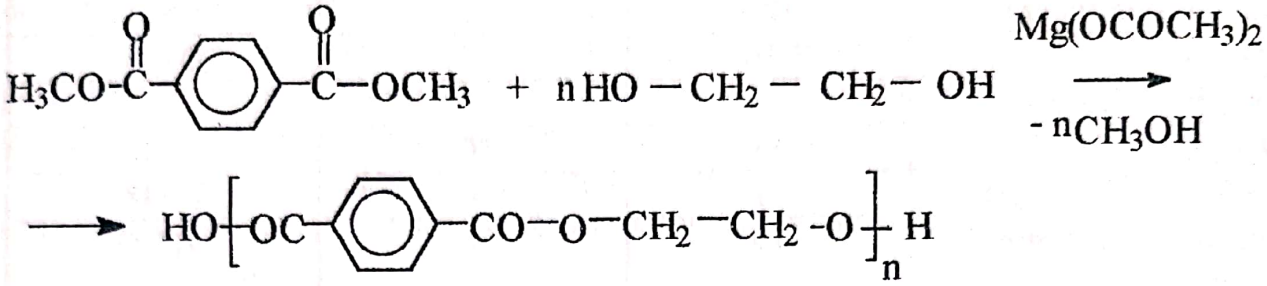
Polimerizare

PET este un polimer rezultat prin reacţii de policondensare între un diol (alifatic) şi un acid bibazic aromatic sau diesterul său. În funcţie de monomerii utilizaţi, procesul de sinteză este definit ca o poliesterificare (acid bibazic + diol) sau politransesterificare (diester + diol):





reacţia de poliesterificare



reacţia de poli-transesterificare

Tehnic, policondensarea are loc în două etape: una în care temperatura nu este prea ridicată şi se formează un prepolimer cu eliminarea produselor secundare (apă sau metanol) şi a excesului de glicol şi cea de a doua etapă, în care se foloseşte vacuumul şi temperaturi mai ridicate pentru eliminarea materialelor volatile şi creşterea masei moleculare.

Copolimeri ai PET se pot obţine înlocuind:

1. o parte din acidul tereftalic cu acid izoftalic (acid metaftalic);
2. o parte din etilen glicol cu 1,4 ciclohexan dimetanol ($HOCH_2 - C_6H_{10} - CH_2OH$)

Proprietăţi

Este unul dintre puţinii polimeri de policondensare ce poate exista atât în stare amorfă, cât şi în stare cristalină. Ţinut un interval de timp la o temperatură peste temperatura de vitrifiere (80°C), va cristaliza spontan.

Viteza maximă de cristalizare se obţine între 140-190°C (când temperatura de topire este de 245°C).

Orice modificare chimică în compoziţia monomerilor (diacid sau diol) duce la scăderea bruscă sau la dispariţia cristalinităţii.

Tabelul 9.30. redă principalele proprietăţi pentru PET.

Tabel 9.30.
Materialul: POLIETILENTEREFTALAT G

Proprietatea	Valoarea	Unităţi de măsură	Testul
Proprietăţi mecanice			
Densitatea	1,40	g/cm^3	D792
Rezistenţa la tracţiune	50	MPa	D638

Scanned with OKEN Scanner

Modulul de elasticitate	1724	MPa	D638
Modulul de încovoiere	2000	MPa	D790
Alungirea la rupere	180	%	D638
Duritatea	R 105		D785
Proprietăți termice			
Deflecția T @ 264 psi	63	°C	D648
Deflecția T @ 66 psi	71	°C	D648
Punctul de înmuiere Vicat	79	°C	D1525
Indicele UL de temperatură		°C	UL746B
Flamabilitatea UL	HB		UL94
Coeficientul de dilatare termică liniară	$9,1\times10^{-5}$	mm/mm/°C	D696
Proprietăți de mediu			
Absorbția apei	<0,1	%	D570
Claritatea	90	% transmisie	D1003
Dezagregarea în aer liber		%	D1435
Rezistențe chimice			
-la acizi slabi	Acceptabilă		D543
-la acizi tari	Slabă		D543
-la alcalii slabe	Acceptabilă		D543
-la alcalii tari	Slabă		D543
-la solvenți cu greutate moleculară scăzută	Acceptabilă spre slabă		D543
-la alcooli	Acceptabilă		D543
Proprietăți electrice			
Rezistența dielectrică	26	kV/mm	D149
Constanta dielectrică	3,3		D150
Factorul de putere	0,03		D150
Alte proprietăți			
Punctul de topire	245	°C	D3418
Temperatura de tranziție sticloasă	80	°C	D3418

Scanned with OKEN Scanner

Este un polimer cu excelente proprietăţi fizice, putând fi convertit în stare amorfă sau semicristalină. Procesat corect, se obţin structuri cristaline orientate, deosebit de transparente.

Are calitatea de a fi impermeabil pentru oxigen şi bioxid de carbon, motiv pentru care este mult folosit pentru ambalarea de alimente sensibile la oxidare sau la îmbutelierea de băuturi carbo-gazoase.

PET poate fi folosit ca atare sau ranforsat cu fibră de sticlă, poate fi colorat, sau i se pot adăuga stabilizatori, modificatori la impact sau agenţi antiflamă.

Aplicaţii

PET este utilizat mult în industria textilă pentru confecţionarea de ţesături, de preferinţă în amestec cu fibre celulozice, pentru a-i îmbunătăţi hidrofilia. Poate fi vopsit cu coloranţi de dispersie.

- confecţionarea de filme transparente;
- ambalaje pentru alimente sensibile la oxidare şi conservabile la temperaturi scăzute;
- containere şi sticle diverse;
- copolimerii modelabili prin injecţie pot fi folosiţi la confecţionarea de instrumentaj medical, jucării şi vibratoare cosmetice.

Tehnologii de prelucrare

- injecţie;
- extrudere;
- termoformare.

Este interesant faptul că filamentele rezultate din capul de extrudere, cu diametrul de 0,001in au o structură amorfă şi totuşi prezintă un grad mic de orientare de-a lungul fibrei. Filamentele sunt apoi întinse între două sau mai multe role încălzite la 160°C, rezultând o fibră cu zone cristaline şi zone amorfe.

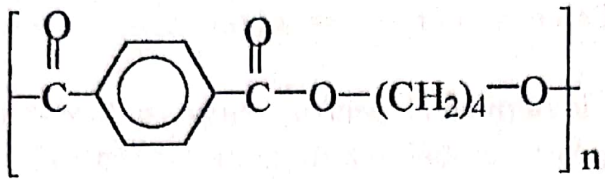
9.10.2. POLIBUTILEN-TEREFTALATUL, PBT

Sinonime: Celanex, Valox

Este un poliester termoplastic, parţial cristalin. Tereftalaţii au fost sintetizaţi prima dată în 1940 şi au fost produşi pentru piaţa de materiale polimerice în 1960.

Scanned with OKEN Scanner

Structura



Sinteză polimerizare

PBT se obţine prin două reacţii de policondensare:

a) acid tereftalic + 1,4-butandiol (poliesterificare directă);
b) dimetiltereftalat + 1,4-butandiol (transesterificare).

Proprietăţi

PBT combină câteva proprietăţi interesante pentru inginerie:

- rigiditate ridicată;
- fluaj scăzut;
- temperatura de înmuiere ridicată;
- slabă absorbţie a umezelii;
- proprietăţi electrice excelente (sunt buni izolatori electrici);
- stabilitate bună la temperaturi ridicate;
- rezistenţe mecanice ridicate;
- rezistenţă chimică bună (Tabel 9.31)

Principalul dezavantaj constă în faptul că acest material nu poate fi folosit în apă sau soluţii apoase la temperatură mai mare de 52°C. Are însă o bună rezistenţă mecanică, bună rigiditate şi bune proprietăţi termice, constituie matrici excelente pentru materiale compozite ranforsate cu fibre de sticlă.

Aplicaţii

Răşinile PBT se folosesc pentru fabricarea unui număr mare de produse:

- dispozitive şi aparate diverse;
- componente pentru automobile;
- componente electrice;
- componente industiale şi de larg consum.

În toate aceste aplicaţii PBT este competitiv (mai ieftin) în raport cu răşinile epoxi.

Scanned with OKEN Scanner

Tabel 9.31.
Materialul: POLIBUTILEN-TEREFTALAT, PBT

Proprietatea	Valoarea	Unități de măsură	Testul
Proprietăți mecanice			
Densitatea	1,31	g/cm^3	D792
Rezistența la tracțiune	55	MPa	D638
Modulul de elasticitate	2551	MPa	D638
Modulul de încovoiere	2275	MPa	D790
Alungirea la rupere		%	D638
Duritatea	Rm 72		D785
Proprietăți termice			
Deflecția T @ 264 psi	54	°C	D648
Deflecția T @ 66 psi	154	°C	D648
Punctul de înmuiere Vicat		°C	D1525
Indicele UL de temperatură		°C	UL746B
Flamabilitatea UL	HB		UL94
Coeficientul de dilatare termică liniară	$7,4\times10^{-5}$	mm/mm/°C	D696
Proprietăți de mediu			
Absorbția apei	0,1	%	D570
Claritatea		% transmisie	D1003
Dezagregarea în aer liber	rezistență bună	%	D1435
Rezistențe chimice			
-la acizi slabi	Nu este atacat		D543
-la acizi tari	nu este atacat		D543
-la alcalii slabe	minim atacat		D543
-la alcalii tari	slab atacat		D543
-la solvenți cu greutate moleculară scăzută			D543
-la alcooli			D543
Proprietăți electrice			
Rezistența dielectrică	15,8	kV/mm	D149
Constanta dielectrică	3,24		D150
Factorul de putere	0,019		D150
Alte proprietăți			
Punctul de topire	225	°C	D3418

Scanned with OKEN Scanner

Temperatura de tranziţie sticloasă	40	°C	D3418

Tehnologii de prelucrare

Răşinile PBT se prelucrează uşor prin injecţie şi prin extrudere. Vâscozitatea scăzută a topiturii la temperatura de prelucrare permite umplerea cavităţiilor chiar foarte înguste din formă. Prin extrudere se obţin folii, filme subţiri, profile şi fibre. Componentele din PBT se sudează cu metode bazate pe ultrasunete, dar şi prin încălzire sau alte metode.

9.11. POLICONDENSATE. POLIAMIDE

9.11.1. POLIHEXAMETILEN-ADIPAMIDA

Sinonime: Nylon 6,6, Capron, Duretan

Varietăţi de nylon

- nylon 6, policaprolactama;
- nylon 6,6, polihexametilen-adipamida;
- nylon 6,6/6 şi nylon 6/6,6 sunt copoliamide de hexametilendiamină, acid adipic şi caprolactamă;
- nylon 6,10, polihexametilensebacamidă;
- nylon 6,12, polihexametilendodecanamidă;
- nylon 11, poli-11-acid aminoundecanoic;
- nylon 12, poli-12-acid aminododecanoic.

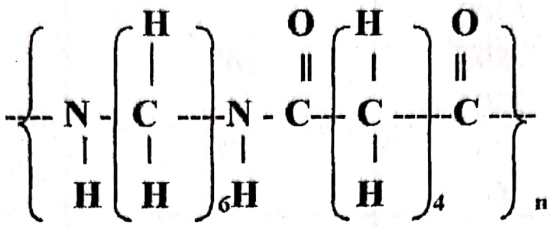
Toate aceste varietăţi de nylon sunt materiale termoplastice cristaline. Nylonul 6,6 se distinge de celelalte varietăţi prin câteva proprietăţi:

- are duritatea cea mai mare;
- are rigiditatea cea mai mare;
- are cea mai ridicată rezistenţă la abraziune;
- are cea mai mare capacitate de deformare termică;
- are tenacitatea cea mai mică.

Nylonul 6,6 a fost sintetizat pentru prima dată în 1935, dar a devenit produs comercial în 1938.

Scanned with OKEN Scanner

Structura:



Sinteză-polimerizare

Sinteza nylonului este o policondensare condusă în topitură. Monomerii sunt încălziți în prezența apei la 200-300°C, la presiune normală sau ridicată. Excesul de apă şi apa ce rezultă din reacție trebuie eliminate prin evaporare în timpul desfăşurării procesului de policondensare.

Nylonul 6,6 se obține prin policondensarea următoare:

$$n\,H_2N-(CH_2)_6-NH_2 + n\,HOOC-(CH_2)_4-COOH \longrightarrow -(2n-1)H_2O$$

hexametilendiamina acid adipic

$$\longrightarrow \left[HN-(CH_2)_6-NH-OC-(CH_2)_4-CO\right]_n$$

Se pleacă de la o soluție apoasă (40-60%) de hexametilendiamoniu adipat. Se produce întâi concentrarea acestei soluții până la 75-80%. Se încălzeşte apoi amestecul până la temperatura de reacție (200°C). Se evaporă apoi apa şi se desăvârşeşte policondensarea la 275-280°C.

Proprietăți

Nylonul 6,6 se distinge prin câteva proprietăți (Tabel 9.32):

Tabel 9.32.
Materialul: NYLON 6,6

Proprietatea	Valoarea	Unități de măsură	Testul
Proprietăți mecanice			
Densitatea	1,14	g/cm^3	D792

Rezistenţa la tracţiune-uscat-umed	90 65	MPa	D638
Modulul de elasticitate-uscat-umed	3400 1700	MPa	D638
Modulul de încovoiere-uscat-umed	2896 2206	MPa	D790
Alungirea la rupere-uscat-umed	20 80	%	D638
Duritatea	M-90		D785
Proprietăţi termice			
Deflecţia T @ 264 psi	104	°C	D648
Deflecţia T @ 66 psi	>200	°C	D648
Punctul de înmuiere Vicat		°C	D1525
Indicele UL de temperatură		°C	UL746B
Flamabilitatea UL	94 V-2		UL94
Coeficientul de dilatare termică liniară	81×10^{-6}	mm/mm/°C	D696
Proprietăţi de mediu			
Absorbţia apei	2,8±0,3	%	D570
Claritatea		% transmisie	D1003
Dezagregarea în aer liber		%	D1435
Rezistenţe chimice			
-la acizi slabi	nerezistent		D543
-la acizi tari	nerezistent		D543
-la alcalii slabe	rezistent		D543
-la alcalii tari	rezistent		D543
-la solvenţi cu greutate moleculară scăzută	rezistent		D543
-la alcooli	rezistent		D543
Proprietăţi electrice			
Rezistenţa dielectrică-uscat-umed	120 80	kV/mm	D149
Constanta dielectrică-uscat-umed	3,2 5,0		D150
Factorul de putere-uscat -umed	0,025 0,2		D150

Scanned with OKEN Scanner

Alte proprietăţi			
Punctul de topire	255	°C	D3418
Temperatura de tranziţie sticloasă		°C	D3418

- rezistenţe mecanice bune;
- înaltă stabilitate termică;
- excelentă rezistenţă chimică;
- proprietăţi dielectrice foarte bune;
- tenacitate bună la temperatură joasă;
- are luciu bun până la foarte bun;
- principalul dezavantaj este absorbţia apei şi, ca urmare, degradarea proprietăţilor;
- topitura are vâscozitate foarte joasă, ceea ce face ca nylonul să se poată prelucra foarte uşor prin injecţie, extrudere şi formare mecanică.

Aplicaţii

Nylonul se aplică în câteva domenii industriale importante:

a) în ingineria electrică, adică în transportul energiei electrice şi în telecomunicaţii.

În transportul energiei electrice:

- izolatori pentru cabluri de înaltă tensiune;
- componente şi carcase pentru întrerupătoare;
- carcase pentru dispozitive electrice;
- conectori;
- prize;
- valve solenoid.

În telecomunicaţii:

-circuite şi releee;
-fitinguri;
-contactori;
-protecţii pentru cabluri.

b) în ingineria automobilelor:

- componente pentru blocul motor;
- componente pentru sistemele de ungere şi răcire;
- componente pentru cuplare şi ambreiaj;

Scanned with OKEN Scanner

- componente pentru sistemul de aerisire şi climatizare;
- componente pentru sistemul de alimentare cu combustibil;
- componente pentru transmisii;
- componente pentru saşiu;
- componente exterioare: spoilere, grile de radiator, alte grile, mânere de portieră, carcase pentru oglinzi, elemente decorative diverse;
- componente pentru instalaţia electrică: întrerupătoare, conectori, izolaţii de cablu, carcase de iluminare interioară etc.

c) în industria mecanică şi chimică:
- lagăre;
- angrenaje şi transmisii;
- dispozitive de etanşare;
- carcase şi flanşe;
- conectori şi bolţuri;

d) în transportul de mărfuri:
- role şi trolii;
- containere;
- conveiere.

e) în ingineria instrumentelor de precizie:
- discuri şi came de control;
- contoare;
- elemente de legătură;
- componente pentru teleimprimatoare;

f) în construcţii civile:
- dibluri;
- dispozitive de fixare a cablurilor şi conductelor;
- mânere, armături, fitinguri.

g) fibrele poliamidice au o foarte bună rezistenţă, capacitate de a fi vopsite, rezistenţă la oboseală şi abraziune, rezistenţă la intemperii, rezistenţă la forfecare şi un aspect mătăsos. Pentru a se obţine fibre de calitate:
- masa moleculară este mai mare de 12.000;
- lungimea lanţului este mai mare de 1000Å;

Scanned with OKEN Scanner

- există capacitate de cristalizare; nu se recomandă reticulări;
- se recomandă la confecţionarea de ciorapi, lenjerie intimă etc.

Tehnologii de prelucrare

În mod obişnuit, nylonul se prelucrează bine datorită vâscozităţii scăzute a topiturii prin:

- injecţie;
- extrudere;
- formare mecanică.

În cazuri speciale, se pot utiliza şi alte tehnologii (turnarea, compresia /transferul etc.)

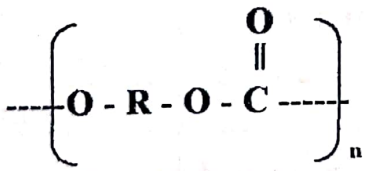
Nylonul constituie o matrice bună pentru producerea materialelor compozite ranforsate cu fibre de carbon şi de sticlă.

9.12. POLICARBONAŢI, PC

Sinonime: Lexan, Macrolon, Tuffak

Policarbonaţii sunt răşini amorfe termoplastice. Reprezintă unii dintre polimerii cei mai utilizaţi în inginerie. Ca produse comerciale au apărut acum 35 de ani.

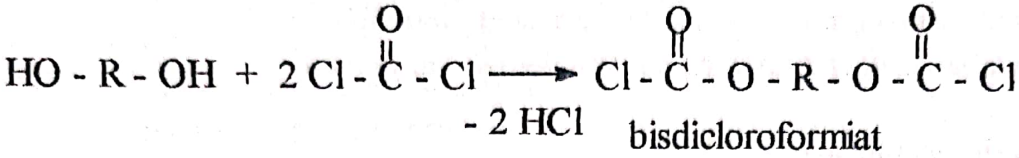
Structura:



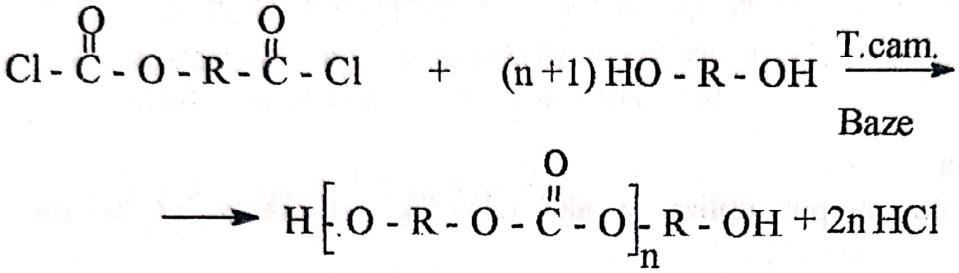
Sinteză-polimerizare

Sinteza policarbonaţilor este o policondensare între componenţi diolici cu diclorura acidului carbonic. Într-o primă etapă se formează bisccloroformiaţi care reacţionează cu diolul în exces, în cataliza bazică sau acidă, formându-se policarbonaţii.

Scanned with OKEN Scanner



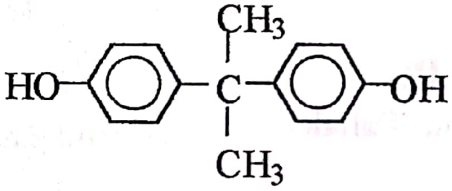
bisdicloroformiat



R = Alifatic, aromatic sau alifatico-aromatic

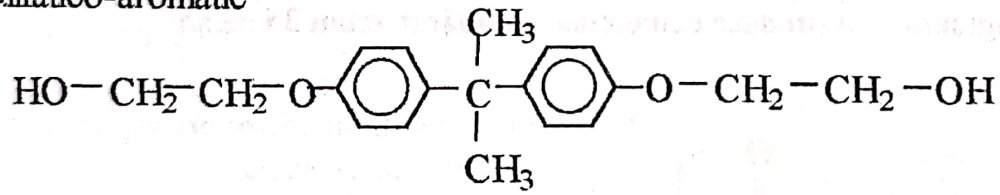
-alifatic: $HO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OH$; $HO\text{-}(CH_2)_3\text{-}OH$

-aromatic :



(bisfenol A)

-alifatico-aromatic



(bisfenol A etoxilat)

În cazul diolilor alifatici, diclorura acidului carbonic (fosgenul) se introduce lichidă sau într-un solvent inert. Se mai pot utiliza şi esteri ai acidului carbonic, la temperaturi ce depăşesc 120°C în cataliza alcalină, reacţia purtând denumirea de transesterificare.

Diolii aromatici reacţionează cu fosgenul în cataliză acidă, în soluţie de diclorbenzen. Cea de a doua etapă de reacţie între biscloroformiat şi bisfenol este accelerată de clorura de magneziu sau zinc.

În cazul în care se doreşte ca policarbonatul să aibă proprietăţi speciale, ca neinflamabilitate, stabilitate termică sau stabilitate în UV, se pot utiliza în contrapartidă dioli halogenaţi (bisfenol A tetrabromurat sau tetraclorurat) sau mici procente de fenoli polihidrici.

Scanned with OKEN Scanner

Una dintre metodele mai puţin comerciale de sinteză a policarbonaţilor, dar interesantă din punct de vedere al calităţilor polimerului obţinut, este policondensarea interfacială.

Compusul dihidroxilic în soluţie apoasă alcalină se agită intens cu fosgenul sau dicloroformiatul într-un solvent organic inert. Polimerul se formează la interfaţa apă-solvent organic, cu o viteză mare, iar masa moleculară depăşeşte 200.000. Temperatura de reacţie este a mediului ambiant, iar timpii de reacţie sunt mici. Sărurile cuaternare de amoniu sunt folosite drept acceleratori ai reacţiei.

Motivele necomercializării produselor realizate prin acest tip de sinteză sunt:

- necesitatea unei extreme purităţi a monomerilor;
- sisteme speciale de agitare şi reactanţi scumpi;
- modalitate discontinuă de operare.

Ranforsarea acestor răşini cu fibre de sticlă (5 la 40%) contribuie la îmbunătăţirea rezistenţei la fluaj la temperatura de 99°C. Se îmbunătăţesc, de asemenea, modulul de elasticitate, rezistenţa la încovoiere, la compresiune şi la tracţiune.

Proprietăţi

În tabelul 9.33 consemnăm proprietăţile esenţiale ale policarbonatului de înaltă vâscozitate.

Tabel 9.33.

Materialul: POLICARBONAT DE ÎNALTĂ VÂSCOZITATE

Proprietatea	**Valoarea**	**Unităţi de măsură**	**Testul**
Proprietăţi mecanice			
Densitatea	1,2	g/cm^3	D792
Rezistenţa la tracţiune	62	MPa	D638
Modulul de elasticitate	2379	MPa	D638
Modulul de încovoiere-uscat-umed	2344	MPa	D790
Alungirea la rupere-uscat-umed	110	%	D638
Duritatea	M-70		D785
Proprietăţi termice			
Deflecţia T @ 264 psi	132	°C	D648
Deflecţia T @ 66 psi	138	°C	D648
Punctul de înmuiere Vicat		°C	D1525
Indicele UL de temperatură		°C	UL746B

Scanned with OKEN Scanner

Flamabilitatea UL			UL94
Coeficientul de dilatare termică liniară	122×10^{-6}	mm/mm/°C	D696
Proprietăţi de mediu			
Absorbţia apei 24 ore	0,15	%	D570
Claritatea		% transmisie	D1003
Dezagregarea în aer liber		%	D1435
Rezistenţe chimice			
-la acizi slabi			D543
-la acizi tari			D543
-la alcalii slabe			D543
-la alcalii tari			D543
-la solvenţi cu greutate moleculară scăzută			D543
-la alcooli			D543
Proprietăţi electrice			
Rezistenţa dielectrică	15	kV/mm	D149
Constanta dielectrică			D150
Alte proprietăţi			
Punctul de topire	150	°C	D3418
Temperatura de tranziţie sticloasă		°C	D3418

Răşinile policarbonat sunt, în general, stabile în apă, în acizi organici şi minerali. Rezistenţa la tracţiune, la încovoiere şi modulul de încovoiere scad odată cu creşterea temperaturii. Au o foarte ridicată rezistenţă la impact.

Policarbonatul are proprietăţi optice foarte bune. Transmitanţa este cuprinsă între 86 şi 89%. Indicele de refracţie este 1,586. Aceste proprietăţi fac policarbonaţii utilizabili pe scară largă pentru construirea de lentile şi lămpi de semnalizare. Este un material sensibil la degradare sub influenţa agenţilor externi, atmosferici.

Se remarcă, ca şi la alte categorii de polimeri, o strânsă conexiune între structură şi proprietăţi. Astfel, temperatura de topire este mai mare la policarbonaţii alifatico-aromatici. Policarbonaţii cu bisfenol A halogenat prezintă în schimb o temperatură de vitrifiere mai înaltă decât a celor cu bisfenoli substituiţi cu grupe metilice.

Scanned with OKEN Scanner

Policarbonaţii pot prezenta o cristalinitate de până la 40%, dacă sunt răciţi brusc în topitură sau dacă soluţiile diluate de polimeri sunt evaporate brusc.

În rest, sunt materiale dure, casante abia la -100°C. Au o excelentă rezistenţă la tensiune şi impact; totuşi, comportarea lor este şi mai bună când se execută o ranforsare cu fibre de sticlă.

Sunt buni izolatori electrici.

Nu au efecte toxice, motiv pentru care, în afară de folosirea la confecţionarea de ambalaje alimentare, se pot utiliza pentru confecţionarea de proteze dentare, seringi rezistente la sterilizări repetate, cuşti pentru animale de experienţă. Nu se dizolvă în tractul intestinal.

Policarbonaţii pe bază de dioli halogenaţi au proprietăţi de autostingere.

Aplicaţii

Sunt materiale netoxice. Se utilizează pentru producerea de vase şi recipiente alimentare, farfurii, căni, tacâmuri. Când sunt solicitate materiale transparente se utilizează pentru componente ale cuptoarelor cu microunde.

În industria automotoarelor se utilizează pentru fabricarea farurilor, dar şi pentru pereţi subţiri ai componentelor mecanice şi a celor exterioare.

PC se utilizează şi în producerea de componente pentru uşi şi geamuri, instalaţii sanitare şi mobilier.

Se utilizează şi pentru fabricarea de produse electronice şi electrice, pentru carcase de imprimante, copiatoare, terminale, conectori de telefon, circuite imprimate.

Foliile de policarbonat se utilizează pentru solariile din agricultură. Se produc şi articole metalizate pentru ambalaje. Foliile ignifugate se utilizează pentru interiorul avioanelor.

Tehnologii de prelucrare

Toate tehnologiile aplicate pentru prelucrarea materialelor termoplastice sunt valabile şi pentru PC:

- formarea prin injecţie;
- extruderea în folii subţiri;
- extruderea de profile;
- formarea prin suflare;
- termoformarea;
- formarea mecanică;
- sinterizarea pulberilor, sprayeri, acoperiri în pat fluidizat;
- soluţiile de policarbonaţi în solvenţi clorurați pot forma filme, fibre sau acoperiri în condiţii de prelucrare adecvate.

Scanned with OKEN Scanner

9.13 . AMINOPLASTE

Aminoplastele sunt răşini termoreactive. În funcţie de partenerii de reacţie, respectiv structurile rezultate, există două grupe de aminoplaste:

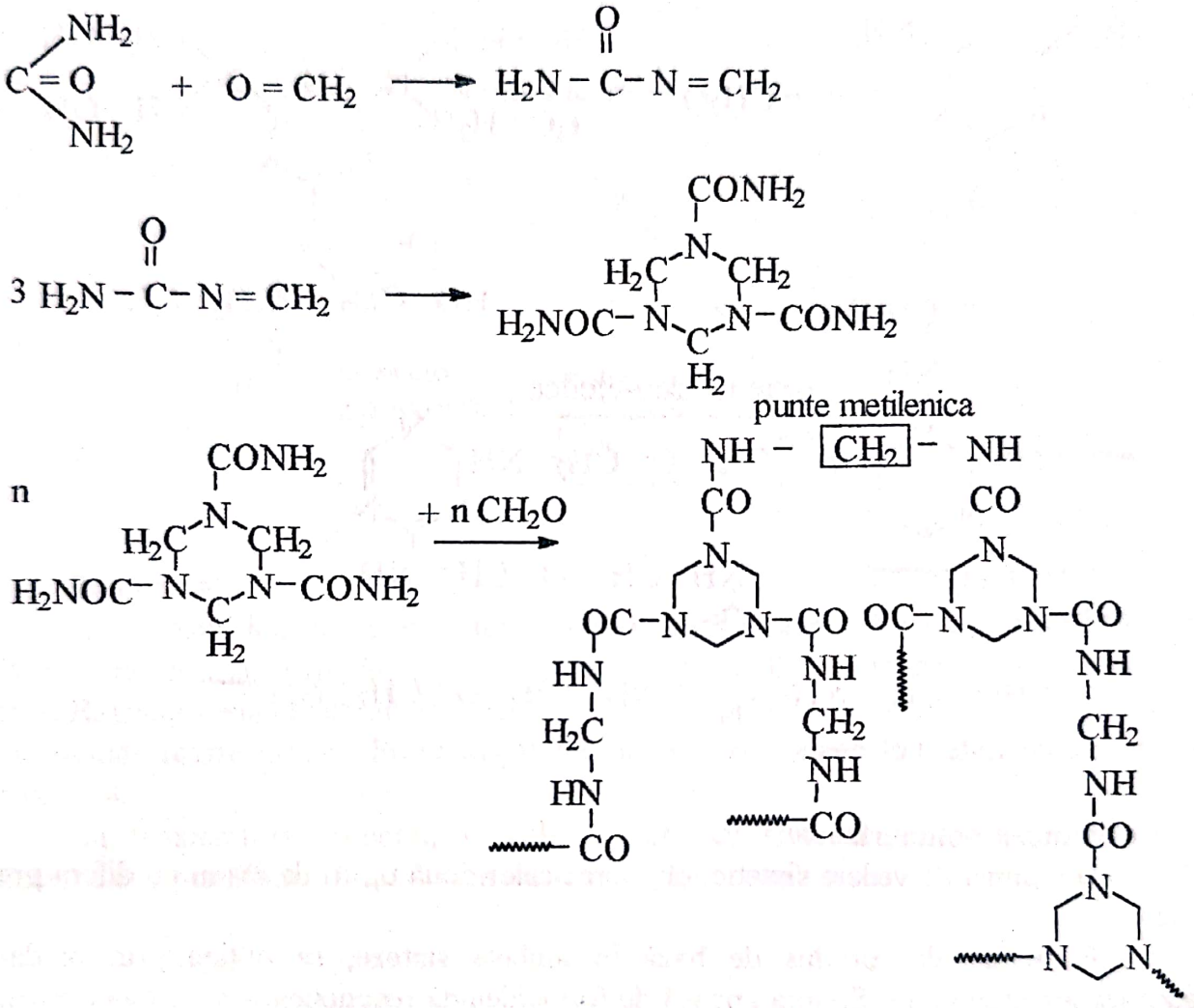
- răşinile ureo-formaldehidice;
- răşinile melamino-formaldehidice (melaminoplaste);

Structura

În ceea ce priveşte structura răşinilor ureo-formaldehidice, există mai multe presupuneri, bazate pe diferite observaţii făcute în timpul sintezei sau prelucrării acestor răşini.

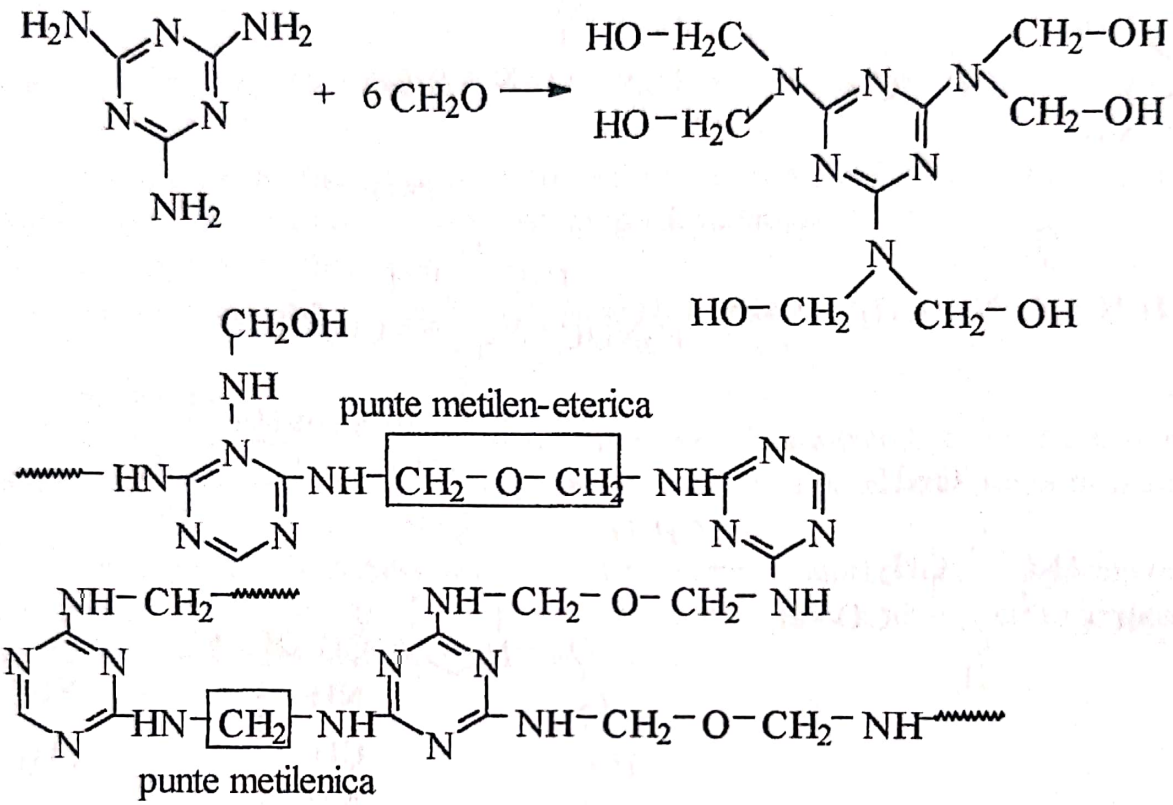
Cea mai plauzibilă ipoteză sugerează că, în urma cuplării ureei cu formaldehida se formează un trimer cu 3 grupe amidice. Acestea reacţionează diferit cu formaldehida, creând o reticulare neregulată prin punţi metilenice.

Scanned with OKEN Scanner



Structura melaminoplastelor are loc cu formarea intermediarului hexametilolmelamina; aceasta creează reticulări prin punţi metilenice sau metileneterice.

Scanned with OKEN Scanner

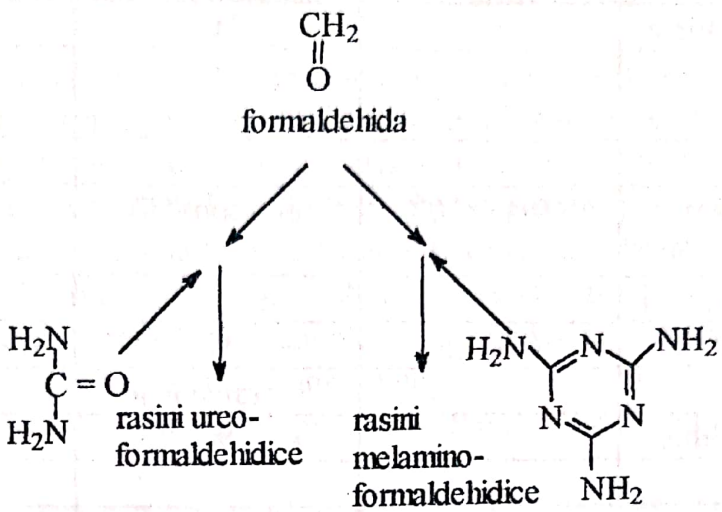


Sinteză-polimerizare

Din punct de vedere sintetic, obţinerea celor două tipuri de răşini nu diferă prea mult.

Formaldehida, produs de bază în ambele sinteze, se obţine prin oxidare catalitică a metanolului. Soluţia apoasă de formaldehidă reacţionează apoi fie cu ureea, fie cu melamina, rezultând un material siropos, vâscos. Acesta dă prin încălzire o răşină dură, dar destul de puţin rezistentă. Dacă la siropul vâscos se adaugă înainte de încălzire agenţi de umplutură, lubrifianţi, pigmenţi şi catalizatori, amestecul se poate procesa direct.

Scanned with OKEN Scanner



Proprietăți

Aminoplastele sunt polimeri termostabili, adică nu pot fi înmuiați prin încălzire. Melaminoplastele şi răşinile ureo-formaldehidice sunt cele mai dure materiale plastice.Răşinile melaminice au duritatea pe scara Rokwell de M115-125. Au modulul de elasticitate foarte ridicat. Proprietăţile mecanice, fizice, chimice sunt menţionate în tabelul 9.34.

La temperatura camerei, răşinile melaminice sunt fragile. La temperaturi scăzute, se comportă bine, fără să crească semnificativ fragilitatea.

Tabel 9.34.
Materialul: MELAMINA RANFORSATĂ CU ALFA-CELULOZĂ

Proprietatea	Valoarea	Unităţi de măsură	Testul
Proprietăţi mecanice			
Densitatea	1,5	g/cm^3	D792
Rezistenţa la tracţiune	48,2-55,1	MPa	D638
Modulul de elasticitate	9,308	MPa	D638
Modulul de încovoiere	7,584	MPa	D790
Alungirea la rupere	sub 1	%	D638
Duritatea	M 115-125		D785
Proprietăţi termice			
Deflecţia T @ 264 psi	182	°C	D648
Deflecţia T @ 66 psi		°C	D648

Punctul de înmuiere Vicat		°C	D1525
Indicele UL de temperatură		°C	UL746B
Flamabilitatea UL			UL94
Coeficientul de dilatare termică liniară	$40\text{-}45\times10^{-6}$	mm/mm/°C	D696
Proprietăți de mediu			
Absorbția apei	0,3-0,5	%	D570
Claritatea		% transmisie	D1003
Dezagregarea în aer liber		%	D1435
Rezistențe chimice			
-la acizi slabi	nu este atacată		D543
-la acizi tari			D543
-la alcalii slabe			D543
-la alcalii tari			D543
-la solvenți cu greutate moleculară scăzută	nu este atacată		D543
-la alcooli	nu este atacată		D543
Proprietăți electrice			
Rezistența dielectrică	10,6-11,8	kV/mm	D149
Constanta dielectrică	7,9-8,2		D150
Factorul de putere			D150
Alte proprietăți			
Punctul de topire		°C	D3418
Temperatura de tranziție sticloasă		°C	D3418

Optic, aceste răşini pe bază de melamină şi uree sunt transparente. Materialele de umplutură, adăugate pentru a le îmbunătăți fragilitatea, le fac translucide, cu excelente proprietăți de a difuza lumina. Colorarea răşinilor melaminice cu pigmenți este practic nelimitată.

Aceste răşini nu sunt afectate de solvenți. Melaminoplastele sunt rezistente la acizi şi alcalii. Rezistă bine şi la fierbere în apă. Aminoplastele au proprietăți de autostingere intrinseci.

Scanned with OKEN Scanner

Aplicaţii

Melaminoplastele au suprafaţa cea mai dură dintre toate materialele plastice. Când sunt solicitate proprietăţi ca: rezistenţă la abraziune şi expunere repetată la lichide, atunci răşinile melaminice sunt materialele cele mai bune. Este cazul tuturor bazinelor de spălat, de la cada de baie, la bazinele industriale şi a vaselor de bucătărie şi de laborator. Principalul dezavantaj este fragilitatea răşinilor melaminice. Fragilitatea şi capacitatea ridicată de contracţie se pot îmbunătăţi substanţial prin ranforsarea cu fibre de sticlă ca material de umplutură. Tehnologia de modelare prin injecţie este potrivită pentru toate aceste tipuri de bazine şi vase. Pentru produse sub formă de foi plane, se utilizează tehnologia de modelare prin compresie, mai des la răşinile ureo-formaldehidice.

Răşina melaminică are o bună capacitate de a se preta la decoraţii după un model aplicat pe o foaie de hârtie. Acesta se topeşte pe substratul de răşină, dând o decoraţie foarte durabilă. Suprafaţa piesei decorate este lucioasă şi are un aspect comercial deosebit.

Melaminoplastele destinate tehnologiilor de formare se livrează sub câteva forme:

- pulbere fină;
- granulară-cea mai utilizată;
- ranforsată cu fibre sau granule de sticlă;
- ranforsată cu bumbac-macerată.

Tehnologii de prelucrare

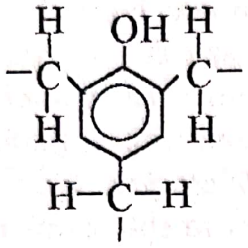
Răşinile melaminice pot fi prelucrate în vederea obţinerii produselor comerciale prin câteva tehnologii specifice:

- formarea prin compresiune;
- formarea prin injecţie;
- decorarea foliilor;
- glazurarea.

Scanned with OKEN Scanner

9.14. FENOPLASTE SAU RĂŞINI FENOLICE

Structura



Răşinile fenolice sunt materiale termostabile, dure, rigide şi fragile. Prima producţie comercială de răşini fenolice s-a realizat în 1909.

Sinteză-polimerizare

Răşinile fenolice sunt, în mod obişnuit, produsul de reacţie al fenolului sau fenolilor substituiţi cu formaldehida. Proprietăţile acestor răşini sunt determinate de următoarele variabile:

- raportul fenol/formaldehidă;
- tipul de catalizator (alcalin sau acid);
- condiţiile de reacţie.

Novolacurile se obţin printr-o reacţie în care intervine mai puţin de un mol de formaldehidă la un mol de fenol, în prezenţa unui catalizator acid. Sunt materiale termoplastice, deoarece nu au suficiente legături de metilen pentru a întări răşina. Sunt cele mai răspândite cleiuri şi lacuri pentru lemn.

Dacă raportul formaldehidă/fenol este mai mare decât 1/1 moli, în prezenţa unui catalizator bazic, rezultă o răşină termostabilă, denumită rezol. Aceste materiale se folosesc în industrie la confecţionarea închizătorilor etanşe şi materiale ce suportă pe o faţă umezeală şi pe alta uscăciune.

Amestecurile de formare fenolice sunt răşini fenolice (40-45%din volum), la care se adaugă materiale de umplutură, lubrifianţi şi acceleratori.

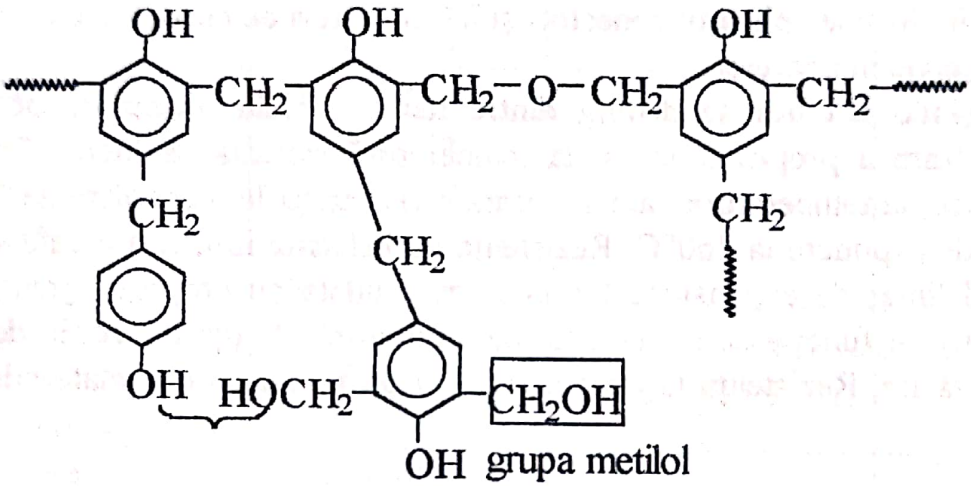
Din cauza particularităţilor de sinteză, structura şi unele proprietăţi vor diferi la răşinile de tip rezolic, faţă de cele novolac.

Răşinile de tip **rezolic** sunt răşini termoreactive, care iau naştere în trei etape: în prima fază se formează un amestec de compuşi cu masă moleculară mică (rezoli), solubili în acetonă, alcooli şi alcalii tari; în a doua etapă, prin încălzire sau conservare îndelungată, rezolii îşi pierd parţial solubilitatea, se pot trage în fire la cald, dar devin casanţi la rece; în această etapă, răşinile sunt denumite **rezitoli.** Cea de a treia etapă este

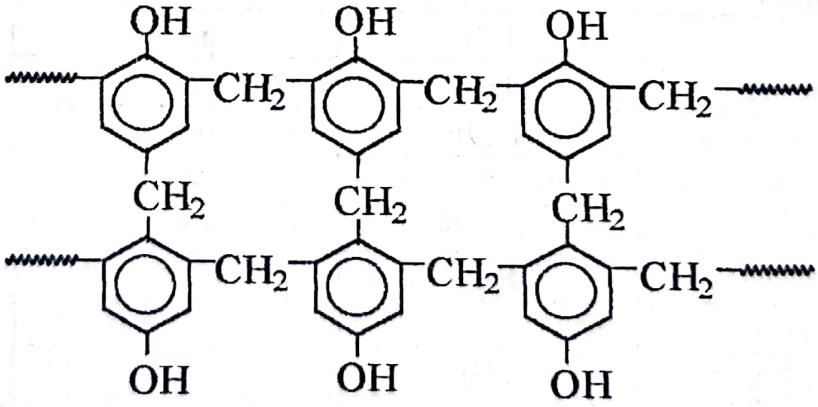
Scanned with OKEN Scanner

o fază de întărire, cu formarea unor mase transparente sau opace, foarte rezistente din punct de vedere mecanic, infuzibili şi insolubili, cu proprietăţi electroizolante excelente. De obicei sunt numite **rezite.**

Rezitele sunt răşini cu o structură spaţială adecvată. Între nucleele fenolice sunt punţi de metilen; alături de ele, la formarea structurii spaţiale contribuie şi grupele metilolice.



Răşinile de tip **novolac** sunt, în principal, produşi de condensare lineară, cu masă moleculară de minim 1300, legaţi între ei prin punţi metilenice. La novolacuri, grupele hidroxilice de la fenol sunt libere.



Aceste răşini, la păstrare îndelungată şi chiar la încălzire la 200-250 °C îşi menţin solubilitatea şi fuzibilitatea. Sunt răşini termoplastice şi se prelucrează ca atare.

Prin încălzirea novolacurilor cu un exces de aldehidă formică, ele pot trece în rezite.

Scanned with OKEN Scanner

Proprietăți

Proprietățile rășinilor depind de materialul de umplutură: mineral, celuloză, sticlă. Proprietățile generale sunt menționate în tabelul 9.35.

Rășinile fenolice au bune proprietăți termice și mecanice, care se mențin și la temperaturi ridicate. Aceste proprietăți pot fi îmbunătățite prin adăugarea de materiale minerale și sticlă. Au o bună rezistență la fluaj la temperatură ridicată, proprietate importantă în diverse aplicații: conectori și întrerupători de curent electric și în sistemele de transmisie ale motoarelor.

Rășinile fenolice se disting dintre toate celelalte materiale polimerice, prin această păstrare a proprietăților și la temperatură ridicată de lucru. Exemplu: unele rășini fenolice, la temperatura camerei arată o rezistență la încovoiere de 552MPa după 500 de ore de expunere la 260°C. Rezistența la forfecare urmează o cale asemănătoare. Coeficientul liniar de expansiune termică scade odată cu creșterea greutății specifice. Duritatea este în funcție de materialele de umplutură, de tipul specific de rășină și de gradul de întărire. Rezistența la impact scade ușor, pe măsură ce materialul devine mai rigid.

Tabel 9.35.
Materialul: RĂȘINI FENOLICE

Proprietatea	Valoarea	Unități de măsură	Testul
Proprietăți mecanice			
Densitatea	1,40	g/cm^3	D792
Rezistența la tracțiune	48,3	MPa	D638
Modulul de elasticitate	8,276	MPa	D638
Modulul de încovoiere		MPa	D790
Alungirea la rupere		%	D638
Duritatea	E85		D785
Proprietăți termice			
Deflecția T @ 264 psi	150	°C	D648
Deflecția T @ 66 psi		°C	D648
Punctul de înmuiere Vicat		°C	D1525
Indicele UL de temperatură	150	°C	UL746B
Flamabilitatea UL	V-1 la 3,1 mm		UL94
Coeficientul de dilatare termică liniară	39×10^{-6}	mm/mm/°C	D696

Scanned with OKEN Scanner

Proprietăţi de mediu			
Absorbţia apei la 24 ore	0,50	%	D570
Claritatea	Opac	% transmisie	D1003
Dezagregarea în aer liber		%	D1435
Rezistenţe chimice			
-la acizi slabi	Foarte puţin atacată		D543
-la acizi tari	Atacată		D543
-la alcalii slabe	Puţin atacată		D543
-la alcalii tari	Atacată		D543
-la solvenţi cu greutate moleculară scăzută	nu este atacată		D543
-la alcooli	nu este atacată		D543
Proprietăţi electrice			
Rezistenţa dielectrică	8,87	kV/mm	D149
Constanta dielectrică	5,5		D150
Factorul de putere	0,06		D150
Alte proprietăţi			
Punctul de topire		°C	D3418
Temperatura de tranziţie sticloasă		°C	D3418

Aplicaţii

Compuşii fenolici se utilizează în diverse dispozitive din domeniile: automotoarelor, aerospaţial, electric/electronic, comunicaţii etc.

Se utilizează larg pentru producerea de suprafeţe decorative. Rezistenţa termică bună, stabilitatea dimensională, rezistenţa bună la fluaj şi proprietăţile lor electrice, le fac utilizabile într-o mare varietate de instrumente şi dispozitive.

În industria automotoarelor se utilizează în toate sistemele de frânare, din cauza excelentei comportări la încovoiere, având o bună rezistenţă la oboseală, o bună rezistenţă termică, capacitatea de a-şi păstra foarte bine dimensiunile şi un preţ bun. Dintre aceste aplicaţii, menţionăm: pistoanele de frână (au înlocuit pistoanele metalice), componente de transmisie, inele de presiune, inele distanţiere, reactor-convertizoare. Reactorul convertizor Ford este produs din răşini fenolice ranforsate cu sticlă; lucrează la temperatura de 149°C. Piese pentru carburator sunt produse din răşini fenolice pe baza rezistenţei bune la fluaj şi a proprietăţii de izolatori termici. Se comportă bine în benzină şi ulei de motor. Se fabrică prin injecţie şi piese pentru sistemul de aprindere:

Scanned with OKEN Scanner

capacul distribuitorului, rotori, conectori etc. Comutatorii se fac din răşini fenolice ranforsate cu sticlă. Proprietăţile şi preţul de cost scăzut fac din răşinile fenolice materiale foarte competitive pentru multe industrii.

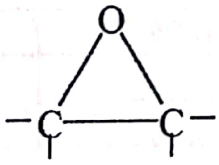
Tehnologii de prelucrare

- injecţia;
- compresie/transfer

Denumiri comerciale: clasica bakelită, durez, plaslok, Plennko, Valite.

9.15. RĂŞINI EPOXIDICE

În limbaj chimic, prin prefixul "epoxi" se înţelege un ciclu de 3 membri alcătuit din doi atomi de carbon şi unul de oxigen.



ciclu epoxidic

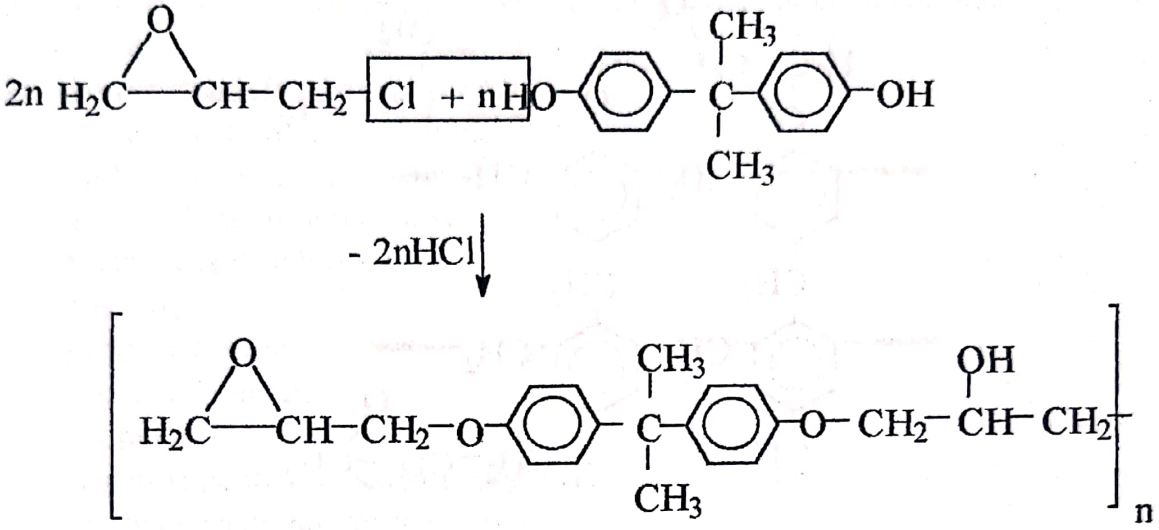
Răşinile epoxidice sunt acei polimeri ce conţin, în medie, mai mult de un ciclu epoxidic. Fiind un ciclu tensionat intern, ciclul epoxidic imprimă răşinilor ce îl conţin, o reactivitate deosebită, în special, faţă de agenţii de reticulare. Tehnic, reticularea răşinilor epoxidice este denumită **întărire** şi poate fi realizată fie catalitic, fie prin reacţii de poliadiţie.

Conţinutul echivalent de grupe epoxidice din 100 de grame de răşină poartă denumirea de "cifră epoxi".

Sinteză, clasificare, proprietăţi

Există numeroase tipuri de răşini epoxidice, cele mai importante fiind următoarele:

a) Răşini diglicidileter-bisfenol A se obţin prin reacţia între epiclorhidrină şi bisfenolul A



Dintre agenţii de întărire a acestor răşini, cei mai cunoscuţi sunt: aminele alifatice şi aromatice, poliamidele şi anhidridele acizilor organici.

În funcţie de tipul de agent de întărire folosit, răşinile au o serie de proprietăţi interesante:

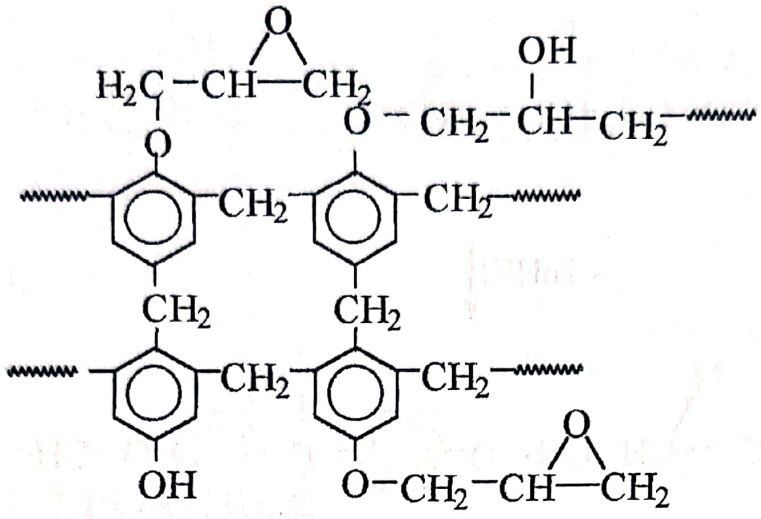
- bună rezistenţă mecanică;
- duritate şi tenacitate ridicată;
- proprietăţi electrice bune;
- excelentă rezistenţă la coroziune, în special în medii alcaline.

Sistemul de întărire aplicat contribuie mult la performanţele obţinute de răşinile epoxidice de acest tip. În funcţie de starea fizică a răşinii neîntărite (lichidă sau solidă), agenţii de întărire pot fi eficienţi în câteva minute sau în câteva zile, pot acţiona la temperatura camerei sau necesită tratament termic.

Aceste răşini se prelucrează prin turnare, impregnare, laminare, tragere în fire. Pot fi utilizate ca adezivi, materiale de acoperire sau chiar spume.

b) Răşini epoxi-novolac sunt, de fapt, nişte răşini fenolice sau rezolice, la care grupările hidroxilice au fost transformate în glicidileterice:

Scanned with OKEN Scanner



Grupările epoxidice sunt mult mai apropiate, compactitatea răşinii este mult mai mare şi, în consecinţă, rezistenţa chimică, în special la solvenţi, este mult mai mare. În schimb, acest tip de răşini vor fi folosite mai rar ca adezivi, iar prelucrarea lor este mai puţin versatilă.

Ca agenţi de întărire pot fi utilizaţi atât compuşi aminici, cât şi anhidride ale acizilor organici. În plus, un sistem de întărire aparte este cu întăritori de tip fenolic sau novolac. Întrucât vâscozitatea este mare, prelucrarea răşinilor de acest tip se face fie prin adăugarea de răşini epoxidice din prima categorie, fie prin adăugare de diluanţi, fie prin încălzirea răşinii la 52-54°C .

c) Răşini epoxi-cicloalifatice Se obţin prin epoxidarea olefinelor ciclice cu acid peracetic. Prezintă câteva avantaje faţă de precedentele, fiind mai uşor de prelucrat datorită vâscozităţii mai mici. Agenţii de întărire sunt preferenţial anhidridele (anhidrida acidului pirometilic).

De asemenea :

- au o durată mai mare de conservare a sistemului răşină-întăritor;
- au constante dielectrice mai mici şi factori de disipare reduşi, deoarece sunt stabili la temperaturi ridicate (chiar peste 260°C);
- pot fi întărite şi la temperatura camerei, deşi sunt preferate temperaturile ridicate;
- prezintă excelente proprietăţi de rezistenţă la medii agresive;

Se prelucrează ca piese turnate, laminate, fire şi adezivi.

Aplicaţii

Răşinile epoxi, prin numeroasele domenii de aplicaţie, reprezintă una din cele mai importante grupe de materiale plastice:

Scanned with OKEN Scanner

- au capacitate de lipire pe orice substrat (metal, sticlă, lemn, plastic);
- au rezistenţe mecanice remarcabile;
- au rezistenţă bună la coroziune;
- au rezistenţă bună la acţiunea apei;
- au bune proprietăţi electrice;
- au stabilitate termică bună.

Se utilizează sub formele:

- adezivi;
- produse turnate;
- produse laminate;
- acoperiri;
- compuşi pentru finisarea suprafeţelor;
- produse prelucrate prin aşchiere;
- produse de încapsulare;
- produse sudate.

Ca adezivi, răşinile epoxidice se folosesc pentru lipirea diverselor materiale: metale, materiale plastice, ceramice, sticlă, lemn, textile, piele, vulcanizarea cauciucului etc. Aceste răşini se livrează lichide, vâscoase şi solide, împreună cu agenţii de întărire corespunzători. Când se livrează în stare solidă sau ca pulberi, răşina şi întăritorul corespunzător sunt amestecate. Pentru răşinile lichide, întăritorii se adaugă la temperatura camerei, chiar înainte de utilizare.

Produse turnate cuprind: recipienţii pentru industria chimică, membrane pentru pompe, conducte pentru transportul lichidelor, fitinguri, flanşe de cuplare, diverse membrane, valve. Răşinile epoxi se utilizează în electrotehnică şi în telecomunicaţii, echipamente de înaltă frecvenţă, aparate de raze X, instrumente de măsură, transformatori, rotori, statori, comutatori, întrerupători.

Răşinile epoxi sunt remarcabile matrici în materiale compozite. Laminatele de răşini epoxidice / fibre de sticlă au foarte bune proprietăţi mecanice şi chimice. Se utilizează pe scară largă în industria aerospaţială, a automobilelor, navală, electrotehnică, electronică, chimică (bazine, vase diverse), construcţii civile (tavane, pereţi despărţitori) etc.

Răşinile epoxi pentru acoperirea suprafeţelor includ trei categorii:

- răşini care se întăresc la cald, folosite pentru acoperiri contra coroziunii acide şi alcaline (cilindri, cutii, bidoane, tuburi de legătură, acoperiri de protecţie pentru foi de metal etc.)
- răşini esterice, care se întăresc în aer, folosite pentru acoperiri exterioare durabile, ca emailuri de culori foarte bune (cu o bună rezistenţă la detergenţi), pentru maşini de spălat, frigidere etc.

Scanned with OKEN Scanner

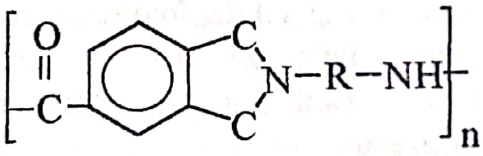
- răşini epoxi din doi componenţi, care se întăresc la temperatura camerei şi dau acoperiri foarte dure şi foarte flexibile, cu remarcabilă rezistenţă la coroziune.

În industria transporturilor rutiere, se folosesc pentru a produce: suprafeţe de drum de înaltă fricţiune, filme adezive pentru betoane, reflectoare de trafic, marcaje etc., din cauza uşurinţei cu care se pot amesteca cu pigmenţi, materiale de înaltă fricţiune şi adausuri diverse. Se utilizează pe scară largă în domeniul construcţiilor pentru tratarea pardoselilor, răşinile cu trei componenţi: răşina lichidă + întăritorul + diverse materiale de construcţii, care se amestecă uşor chiar înainte de utilizare. Este vorba despre trotuare, alei, depozite de materiale, hale industriale diverse.

9.16. POLIAMID-IMIDA, PAI

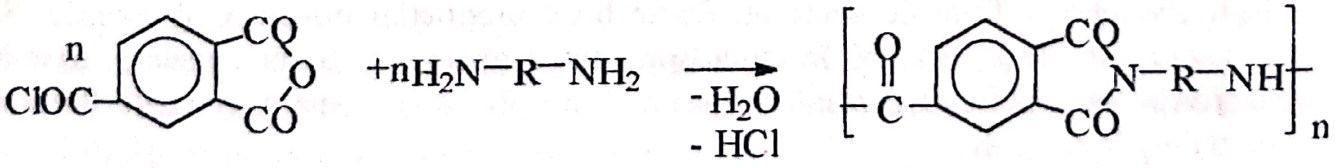
Poliamid-imida este un termoplastic dur şi tenace.

Structura



Sinteză-polimerizare

PAI se obţine prin policondensarea anhidridei trimelitice şi un amestec de diamine (cum ar fi orto-bisanilina). Rezultă ca produs secundar de policondensare acidul acetic. Se poate obţine şi din clorura acidului trimelitic şi metilen-dianilină:



PAI

R = C_6H_4 ; $C_6H_4-CH_2-C_6H_4$; etc.

De cele mai multe ori, policondensarea are loc în soluţie de N-metil pirolidonă.

Proprietăţi

În tabelul 9.36. prezentăm sumarul proprietăţilor poliamid-imidei.

Din acest tabel remarcăm:

- PAI are o excepţională stabilitate termică;
- temperatura de tranziţie sticloasă este de 275°C;
- rezistenţa la tracţiune şi modulul de încovoiere, rămân foarte ridicate la temperatura de 260°C;
- PAI este rezistent chimic la hidrocarburi şi solvenţi halogenaţi, la soluţii acide şi bazice, sub 100°C.

Aplicaţii

PAI este matricea termoplastică cea mai interesantă din materialele compozite ranforsate cu fibre de grafit. Se utilizează în principal pentru producerea de conectori electrici, biele, valve de compresor, inele, carcase pentru diverse echipamente, componente în motoarele de curse (biele, valve, elemente de piston). PAI este un material capabil de a fi utilizat continuu la 200°C.

Principalul dezavantaj al PAI este preţul de cost ridicat, motiv pentru care se poate utiliza numai acolo unde nu avem un alt material cu această combinaţie interesantă de proprietăţi. Se utilizează cu succes în domeniile aeronautic şi spaţial, unde înlocuieşte metalele, deoarece PAI are o greutate mai mică şi o rezistenţă mai mare pe unitatea de greutate decât multe aliaje metalice.

Tabel 9.36.
Materialul: POLIAMIDĂ-IMIDĂ, PAI

Proprietatea	Valoarea	Unităţi de măsură	Testul
Proprietăţi mecanice			
Densitatea	1,40	g/cm^3	D792
Rezistenţa la tracţiune	186	MPa	D638
Modulul de elasticitate	4500	MPa	D638
Modulul de încovoiere	4900	MPa	D790
Alungirea la rupere	12	%	D638
Duritatea	E 78		D785
Proprietăţi termice			
Deflecţia T @ 264 psi	260	°C	D648
Deflecţia T @ 66 psi	nu	°C	D648
Punctul de înmuiere Vicat	nu	°C	D1525

Scanned with OKEN Scanner

Indicele UL de temperatură	220	°C	UL746B
Flamabilitatea UL	V-0		UL94
Coeficientul de dilatare termică liniară	$3,6\times10^{-5}$	mm/mm/°C	D696
Proprietăţi de mediu			
Absorbţia apei	1,0	%	D570
Claritatea	opac	% transmisie	D1003
Dezagregarea în aer liber	nu	%	D1435
Rezistenţe chimice			
-la acizi slabi	da		D543
-la acizi tari	da		D543
-la alcalii slabe	da		D543
-la alcalii tari	da		D543
-la solvenţi cu greutate moleculară scăzută	da, la 100°C		D543
-la alcooli	da		D543
Proprietăţi electrice			
Rezistenţa dielectrică	20	kV/mm	D149
Constanta dielectrică	nu		D150
Factorul de putere	nu		D150
Alte proprietăţi			
Punctul de topire		°C	D3418
Temperatura de tranziţie sticloasă	275	°C	D3418

Tehnologii de prelucrare

PAI are o vâscozitate foarte ridicată a topiturii şi o înaltă temperatură de prelucrare.

Se prelucrează prin următoarele tehnologii:

- formare prin injecţie; la temperatura de 340°C şi o presiune minimă de injecţie de 138 MPa. Din cauza vâscozităţii ridicate, injecţia se face cu mare viteză, obţinându-se un produs prefinisat. Produsul este apoi bine uscat, până la o umiditate de 100 ppm. Produsul este apoi trecut în stare solidă printr-un proces de uscare prin ventilaţie cu aer la o temperatură controlată.
- extrudere la 370°C;
- formare prin compresie/transfer.

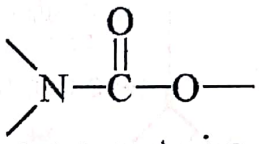
Scanned with OKEN Scanner

9.17. POLIURETANII

Deşi uretanii au fost descoperiţi înainte de 1900, polimeri derivaţi de la aceste substanţe sunt cercetaţi abia în 1950, iar comercializarea lor se face abia după 1961.

Structura

În principal, toţi poliuretanii conţin în lanţul principal grupa uretanică,

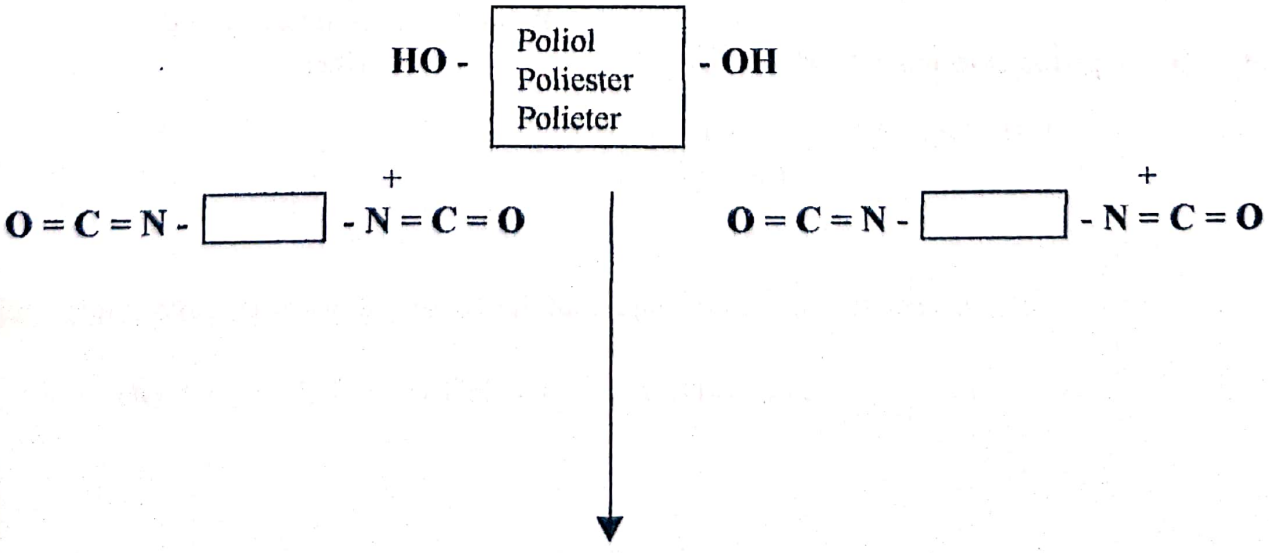


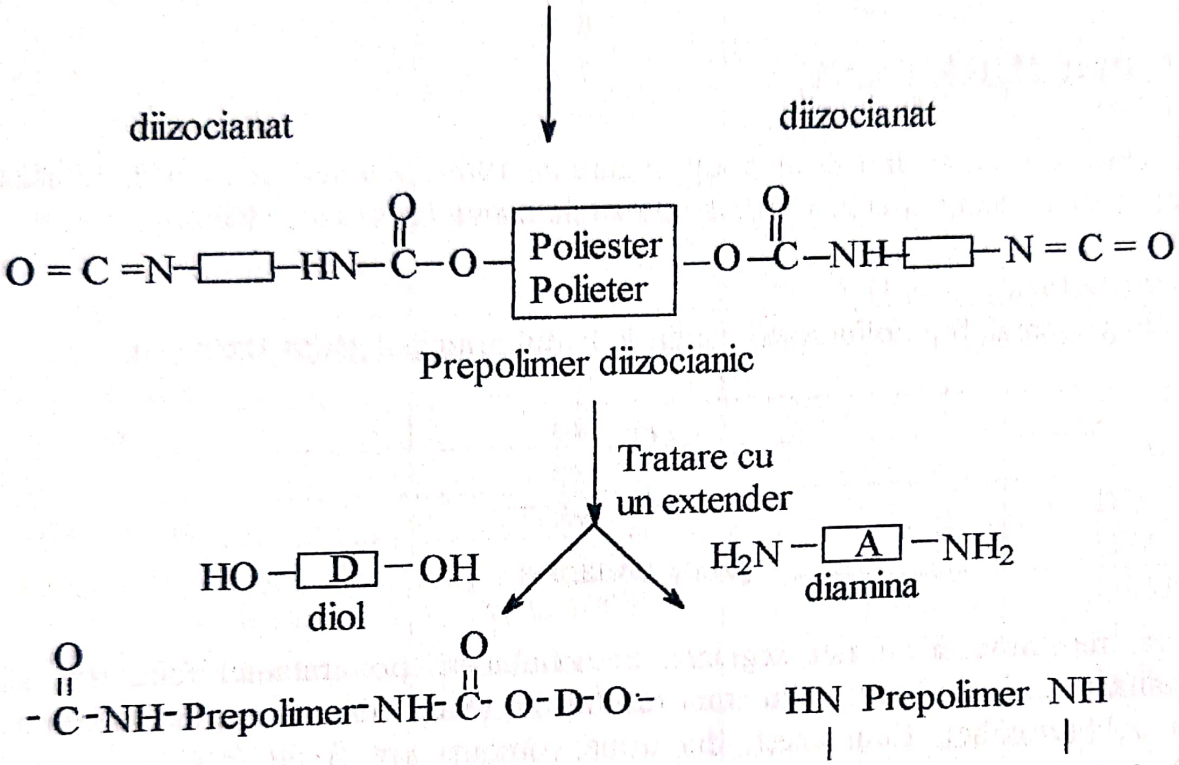
grupa uretanica

numai că, repetarea ei nu este regulată, homopolimerii poliuretanici fiind mai slab comercializaţi. Cei mai mulţi poliuretani rezultă din reacţia diizocianaţilor cu compuşi di- sau polihidroxilici. Cum aceşti din urmă compuşi pot fi de natură polimerică (poliesteri sau polieteri cu grupe terminale hidroxilice), pe lângă gruparea uretanică, poliuretanii mai conţin o multitudine de alte grupe eterice, esterice, ureidice etc. Prezenţa lor, ca şi a nucleelor aromatice, afectează proprietăţile şi domeniile de aplicaţie a poliuretanilor.

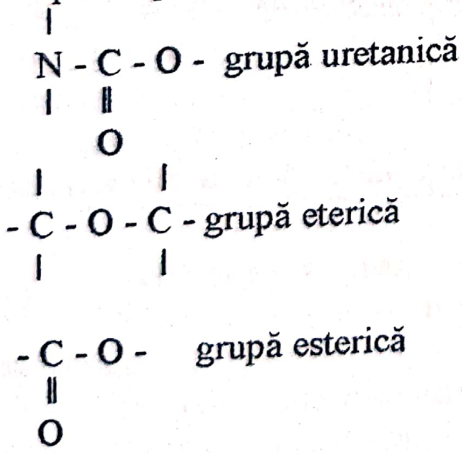
Sinteza

Poliuretanii se obţin printr-o reacţie de poliadiţie a unor dioli la diizocianaţi. Schema de mai jos prezintă desfăşurarea reacţiei.





Poliuretan cu grupe uretanice şi poliesterice
Respectiv polieterice



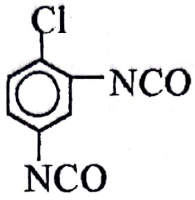
Poliuretan cu grupe uretanice, Poliesterice, polieterice şi de Uree

Categorii de monomeri utilizaţi în sinteza poliuretanilor.

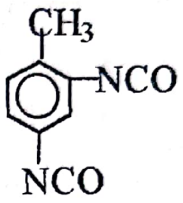
Diizocianaţi

Alifatici: hexametilendiizocianatul OCN - $(CH_2)_6$ - NCO

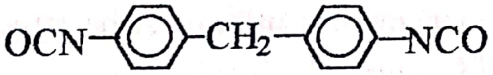
Aromatici:



1 clorfenil 2,4 diizocianat



tolil 2,4 diizocianat



4,4' difenilmetan diizocianat (MDI)

Dioli:

Dihidroxilici: HO - CH_2 - CH_2 - OH etilenglicol

Alifatici

HO - $(CH_2)_3$ - OH propilenglicol

Polihidroxilici: CH_2 - CH - CH_2 glicerol

OH	OH	OH

CH_2 - CH - CH - CH - CH - CH_2

OH	OH	OH	OH	OH	OH

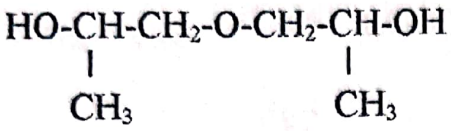
Sorbitol

Eteri şi polieteri dihidroxilici rezultaţi din polieterificarea - etilenoxidului,

HO-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-OH dietilenglicol

Scanned with OKEN Scanner

-propilenoxidului



- epiclorhidrinei
-tetrahidrofuranului
-oxietanului

Poliesteri glicoli rezultaţi prin reacţia dintre acizi bibazici (acid adipic, sebacic, ftalic) cu un diol alifatic în exces de până la 20 %.

Proprietăţi-aplicaţii

În funcţie de tipul monomerilor utilizaţi şi de structura polimerului rezultat, poliuretanii pot fi de mai multe tipuri:

9.17.1. Poliuretani termoplastici cu structură lineară

Pot rezulta, de exemplu, prin adiţia 1,4 butandiolului la hexametilendiizocianat. Aceşti poliuretani au un grad de polimerizare de 60-70. Sunt utilizaţi pentru producerea de fire, păr pentru perii, mase plastice turnate sau piele artificială.

Tabelul 9.37. rezumă principalele proprietăţi ale poliuretanilor termoplastici

Tabel 9.37.
Material: POLIURETAN TERMOPLASTIC

Proprietatea	**Valoarea**	**Unităţi de măsură**	**Testul**
Proprietăţi mecanice			
Densitatea	1,11-1,28	g/cm^3	D792
Rezistenţa la tracţiune	10,3 - 76	MPa	D638
Modulul de elasticitate	2,3 - 10	MPa	D638
Modulul de încovoiere	69-690	MPa	D790
Alungirea la rupere	110 - 1000	%	D638
Duritatea	A 50-95 D 46-50		D785
Proprietăţi termice			
Deflecţia T @ 264 psi	Variabilă	°C	D648
Deflecţia T @ 66 psi		°C	D648
Punctul de înmuiere Vicat		°C	D1525

Indicele UL de temperatură		°C	UL746B
Flamabilitatea UL	Medie		UL94
Coeficientul de dilatare termică liniară		mm/mm/°C	D696
Proprietăţi de mediu			
Absorbţia apei 24 ore	0,3	%	D570
Claritatea		% transmisie	D1003
Dezagregarea în aer liber		%	D1435
Rezistenţe chimice			
-la acizi slabi	Stabil		D543
-la acizi tari	Medie		D543
-la alcalii slabe	Stabil		D543
-la alcalii tari	Medie		D543
-la solvenţi cu greutate moleculară scăzută	Nu este afectat		D543
-la alcooli	Nu este afectat		D543
Proprietăţi electrice			
Rezistenţa dielectrică		kV/mm	D149
Constanta dielectrică			D150
Factorul de putere			D150
Alte proprietăţi			
Punctul de topire	Variază	°C	D3418
Temperatura de tranziţie sticloasă	-51	°C	D3418

9.17.2. POLIURETANI CU STRUCTURĂ SPAŢIALĂ

Rezultă în principal din reacţia diizocianaţilor aromatici cu dioli polihidroxilici sau poliesteri diolici. Aceşti polimeri sunt insolubili în majoritatea solvenţilor organici, infuzibili şi au temperaturi de topire mai înalte decât precedenta categorie. Marea majoritate a poliuretanilor din această categorie sunt utilizaţi pentru confecţionarea de obiecte prin presare, substanţe peliculogene sau agenţi de încleiere.

Substanţele peliculogene sunt, de obicei, alcătuite din două componente ce reacţionează pe suprafaţa materialului ce trebuie acoperit, la temperatura camerei sau încălzite până la 60°C. Duritatea sau elasticitatea peliculelor variază după raportul componentelor aromatic/alifatic.

Scanned with OKEN Scanner

Aceşti polimeri dau pelicule cu aderenţă foarte bună, strălucitoare, cu posibilităţi de colorare, rezistente la agenţi atmosferici şi solvenţi, impermeabile la gaze şi bune dielectrice.

Poliuretanii sunt agenţi de încleiere eficaci pentru perechile plastic-lemn, plastic-plastic, plastic-metal sau pentru diferite stratificate.

Se cunosc trei tipuri de adezivi şi peliculogeni poliuretanici:

a) cu un singur component - sistemul constă din utilizarea prepolimerului cu 2 grupe izocianice terminale. Aceste grupe intră în reacţie cu apa sau umezeala din atmosferă, formând grupe de uree:

$$OCN\text{---- Prepolimer ----}NCO + 2\,H_2O \Rightarrow H_2N\text{ --- Prepolimer ----}NH_2 + CO_2$$

$$+$$

$$OCN\text{---- Prepolimer ----}NCO$$

$$\blacktriangledown$$

$$\text{-----HN - Prepolimer - NH - C - NH - Prepolimer -NH-}$$

$$\|$$

$$O$$

b) cu doi componenţi - diizocianatul reacţionează direct cu purtătorul de grupe hidroxilice aşa cum s-a arătat mai sus.

c) sistemul de acoperire într-un singur component denumit izocianat "blocat", ce constă din reacţia poliizocianatului cu un compus hidroxilic monofuncţional. Rezultatul este un produs nereactiv faţă de reactanţi cu grupe hidroxilice la temperatura camerei, dar care la temperaturi ridicate (150°C) pune în funcţie grupe izocianat reactivate.

În rezumat, aceşti polimeri prezintă următoarele proprietăţi, multe dintre ele delimitând domeniile de utilizare:

-înaltă rezistenţă la rupere şi la tracţiune;
-foarte bună rezistenţă la abraziune şi fisurare;
-slabă contracţie la compresie;
-rezistenţă chimică excelentă la carburanţi şi uleiuri auto;
-temperatura de lucru: -57°C până la 93°C;
-proprietăţi dielectrice bune;
-proprietăţi optice influenţate de gradul de cristalinitate (transparenţa creşte cu scăderea zonelor cristaline);
-rezistenţă la acţiunea microorganismelor.

Scanned with OKEN Scanner

Aplicaţii

Cele mai importante aplicaţii privesc acoperirea prin extrudere a diferitelor materiale, pentru a le proteja sau îmbunătăţi proprietăţile: fire, cabluri (pe care se depun straturi perfecte), suprafeţe metalice, fire de bumbac, de nylon şi piei de animale, saci, pungi ş. a. Se fabrică diverse dispozitive de protecţie, căptuşeli, componente ale dispozitivelor ce formează inima artificială, alte dispozitive mecanice din diverse industrii. Alte aplicaţii se referă la adezivi, aplicaţii din soluţie pentru acoperiri, impregnări, sprayeri sau laminări. Au largi aplicaţii adezivii în solvent care asigură lipirea rapidă în procesul de producţie. Poliuretanii de etanşare combină o foarte bună rezistenţă la abraziune cu flexibilitate şi rezistenţă excelentă la deformare. Acest tip de material a determinat progrese în domeniul construcţiilor de magistrale rutiere, aeroporturi, arhitectură şi în domeniul aerospaţial.

Tehnologii de prelucrare

-formarea prin injecţie;
-extruderea;
-compresia;
-formarea prin transfer;
-acoperirea prin extrudere.

9.17.3. POLIURETANI ELASTOMERI

Aceşti polimeri se formează de obicei prin reacţia unui diizocianat cu un diol cu lanţ lung (polieter sau poliester) urmată de reacţia cu un extender glicolic sau diaminic.

a) **Poli(ester-uretanii) elastomeri**. Prezenţa unui număr mare de nuclee aromatice, structuri simetrice şi absenţa substituenţilor metilici favorizează un modul de elasticitate înalt, rezistenţa la sfâşiere şi duritate.

Structura poliester-diolului de plecare influenţează proprietăţile fizice ale acestor elastomeri:

- substituenţii metil reduc rezistenţa la tracţiune şi sfâşiere;
- concentraţia mai mică de grupe esterice îmbunătăţeşte flexibilitatea la temperatură scăzută; o concentraţie mai mare creşte duritatea şi elongaţia la temperatura camerei.

Extenderii glicolici nu influenţează prea mult proprietăţile acestor elastomeri, cu excepţia extenderilor polifuncţionali care modifică densitatea de reticulare.

Scanned with OKEN Scanner

Extenderii diaminici cresc modulul de elasticitate, rezistenţa la sfâşiere, rezistenţa la deformare şi scad elongaţia.

b) **Poli(eter-uretanii) elastomeri.** Din punct de vedere structural, efectele substituienţilor sunt asemănătoare. O influenţă crescută asupra proprietăţilor elastomerilor rezultanţi o au extenderii diaminici.

c) **Spume poliuretanice** Sunt polimeri preparaţi prin reacţia dintre diizocianaţi şi poliesteri sau polieteri cu grupe terminale-hidroxilice. Dacă polimerii diolici sunt lineari sau slab ramificaţi, spumele poliuretanice vor fi **flexibile.** Dacă gradul de ramificare este mare, spumele vor fi **rigide.**

Spumarea în cazul spumelor flexibile este asigurată prin includerea de apă în sistem; aceasta, reacţionând cu grupe izocianice dă bioxidul de carbon ce funcţionează ca agent de spumare. La spumele rigide, agentul de spumare este un lichid cu punct de fierbere scăzut (triclorofluormetanul).

În afară de agenţii de spumare, pentru imprimarea de diverse proprietăţi, se mai adaugă catalizatori (compuşi organometalici sau amine terţiare), materiale de umplutură, plastifianţi şi agenţi de suprafaţă (de obicei siliconi). La spumele rigide utilizate în construcţie se adaugă, de regulă, şi agenţi antiflamă (compuşi organofosforici halogenaţi).

Proprietăţile spumelor poliuretanice

- excelenta izolaţie termică;
- combină o înaltă rezistenţă la alungire cu o pondere redusă;
- bună rezistenţă termică la uleiuri, se curăţă uşor, nu au miros şi nu sunt alergogene;
- excelentă aderenţă la lemn, metal, sticlă ceramică şi fibre.

Aplicaţiile spumelor:

- diverse materiale amortizante pentru uz casnic (perne, saltele) sau în industria automobilelor şi a altor mijloace de transport;
- confecţionare de congelatoare (pe baza proprietăţilor de izolator termic);
- în industria de construcţii: panouri rigide şi izolaţii diverse;
- elastomerii solizi produşi din diizocianaţi şi poliesteri saturaţi sunt denumiţi şi "gume filabile". Au masa moleculară cuprinsă între 2.500 şi 15.000 şi au aceleaşi utilizări ca şi cauciucurile. Capacitatea de reticulare fiind redusă, întărirea lor poate fi realizată prin incorporarea de poliizocianaţi cu grupe nesaturate ce se pot vulcaniza uzual.

Scanned with OKEN Scanner

d) **Poliuretani elastomeri filabili**

Fibrele de poliuretani elastomeri sunt cunoscute comercial sub numele de Spandex. Aceste fibre, folosite larg la producerea materialelor textile pentru îmbrăcăminte de lux au următoarele proprietăţi:

-revenire instantanee după ce forţa deformatoare încetează să acţioneze;
-alungire bună;
-fluiditate bună
-modul de elasticitate ridicat;
-rezistenţă bună la oxidare;
-îşi păstrează proprietăţile în cazul expunerii la radiaţii ultraviolete;
-rezistenţă foarte bună la spălare;
-excelentă tenacitate;
-excelentă rezistenţă la uleiuri;
-bună comportare la vopsire.

Tehnologiile de prelucrare pentru a obţine fibrele de PU sunt aceleaşi ca la celelalte fibre sintetice.

9.18. POLIORGANOSILOXANII SAU SILICONII

9.18.1. PREPARARE, CLASIFICARE, PROPRIETĂŢI

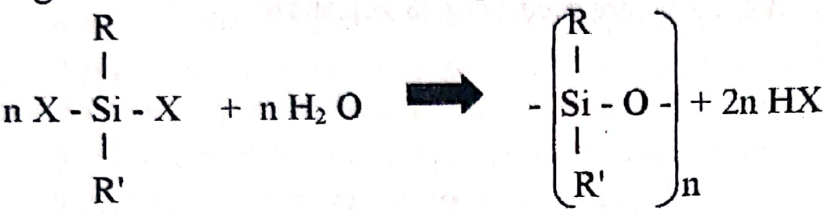
Sunt polimeri cu caracter organic-anorganic, denumiţi, în general, polimeri elementorganici. Ei se caracterizează prin catene în care există o alternanţă între atomi de siliciu şi atomi de oxigen, legaţi prin valenţe simple, celelalte două valenţe ale siliciului fiind satisfăcute cu radicali organici. Importanţa lor deosebită derivă atât din cuprinzătorul domeniu al cercetării lor ştiinţifice, cât şi din vastele aplicaţii în industria materialelor plastice, cauciucurilor sintetice, lacurilor, lubrifianţilor etc.

Structură

$$\left[\begin{array}{c} R \\ | \\ -Si-O- \\ | \\ R \end{array} \right]_n$$

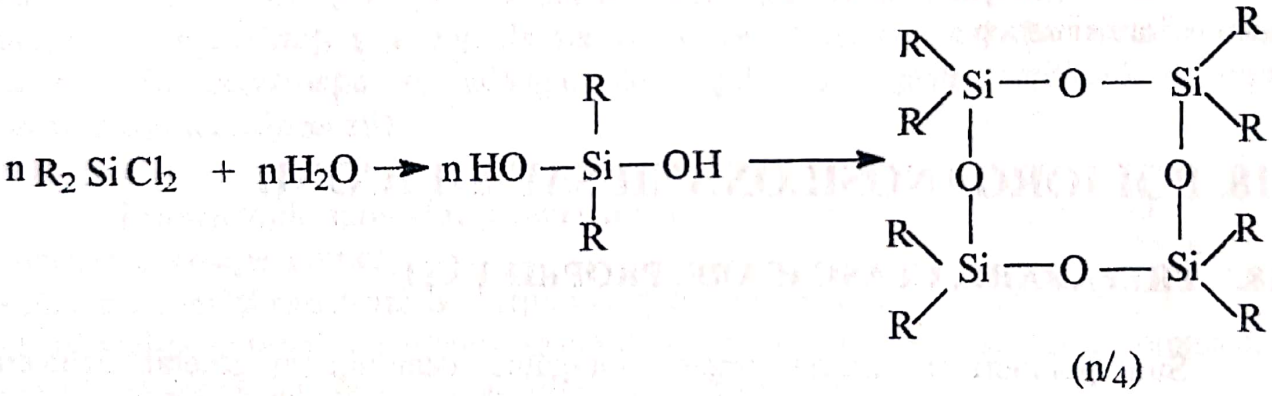
Polimerizare

Oligomerii şi polimerii siloxanici pot fi obţinuţi prin hidroliza organohalosilanilor sau a altor specii reactive organosilanice.



X=Cl sau alte grupe hidrolizabile;
R, R′ = grupe alchil, aril

Reacţia are loc treptiform cu formarea în primă instanţă a silanolilor care policondensează cu formare de cicluri tetramerice.



Aceste cicluri polimerizează în cataliză bazică (hidroxid de potasiu, hidroxizi cuaternari de amoniu etc.) sau cataliză acidă (acid clorhidric), sau, mai degrabă, compexi de tipul $HAlCl_4$, $HFeCl_4$ sau $HSnCl_4OH$.

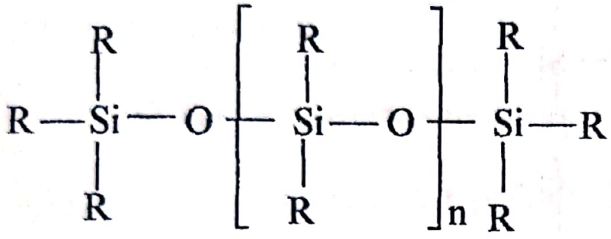
Natura substituenţilor R are o mare influenţă asupra calităţilor polimerului rezultat. Un radical arilic va asigura produsului de reacţie o stabilitate termică mai ridicată; un număr mai mare de grupe alchilice pe catenă conferă o solubilitate mai mare polimerului şi masă moleculară mai mică. Produşii vor putea fi utilizaţi ca unsori sau lubrifianţi. În situaţia în care substituenţii R conţin duble legături, polimerul linear va putea fi vulcanizat prin metodele obişnuite.

Altă modalitate de polimerizare a ciclurilor este iradierea cu raze β. În principal, în urma acestui tip de polimerizare, în lanţul principal se întâlnesc şi secvenţe de legături -Si-Si- şi $-CH_2-CH_2-$. Masele moleculare sunt mai mici, iar sensibilitatea polimerilor, din punctul de vedere al reacţiei faţă de agenţi chimici, este mai mare.

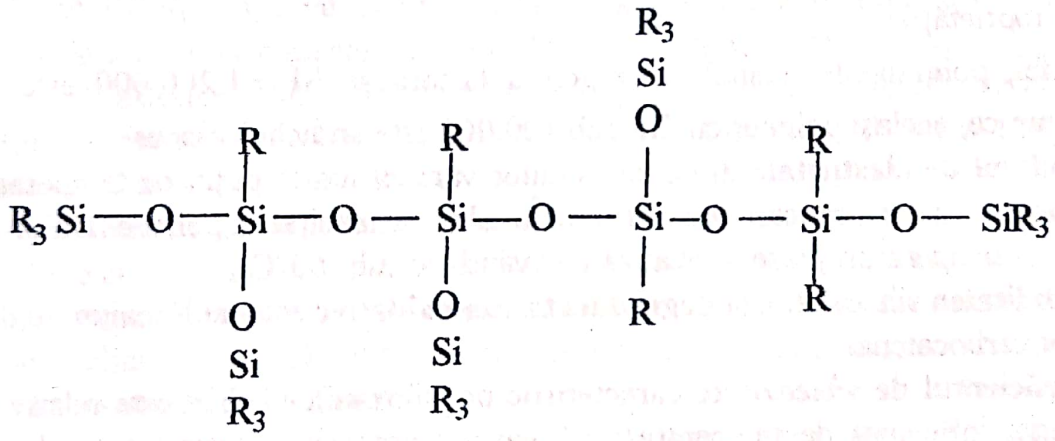
Scanned with OKEN Scanner

Clasificarea siliconilor (siloxani)

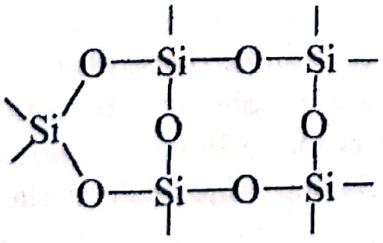
1) **Polisiloxani lineari** ce corespund formulei:



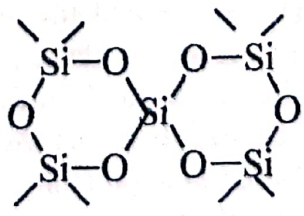
2) **Polisiloxani ramificaţi** se caracterizează prin lanţuri principale relativ scurte, de până la 6 atomi de siliciu, cu ramificaţii mai mult sau mai puţin regulate, alcătuite din legături -O-SiR_3



3) **Polisiloxani ciclici** cu structuri insuficient confirmate



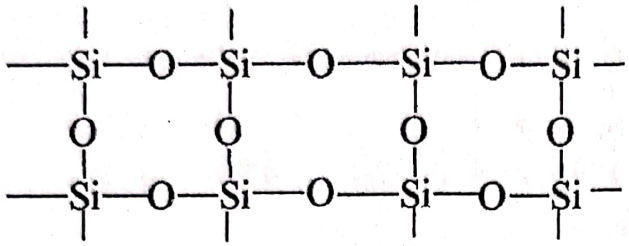
sau



siloxani spirociclici

Scanned with OKEN Scanner

4) **Polisiloxani reticulaţi** prin punţi de oxigen între lanţurile de -Si-O-Si-; cu cât densitatea reticulării este mai mare, cu atât polisiloxanul va deveni mai rigid.



Proprietăţi-aplicaţii

S-a arătat că natura substituenţilor influenţează proprietăţile polisiloxanilor. Astfel, variind natura grupei R′, siliconii obţinuţi pot avea **temperaturi de vitrifiere** cuprinse între 28°C şi 400°C.

Masa moleculară şi **structura lanţului** polisiloxanilor influenţează, de asemenea, proprietăţile.

Astfel, polidimetilsiloxanul cu structură lineară şi $\overline{M} \approx 1.200.000$ este înalt elastic, în timp ce, acelaşi polimer cu $\overline{M}$ sub 100.000 este un lichid vâscos.

Modulul de elasticitate al polisiloxanilor variază foarte puţin cu temperatura, spre deosebire de cel al cauciucului natural. În plus, elasticitatea polisiloxanilor este menţinută şi la temperaturi joase, cristalizarea având loc sub -60°C.

Stabilitatea siloxanilor la degradări termo-oxidative este mult mai mare decât a polimerilor carbocatenari.

Coeficientul de vâscozitate caracteristic polisiloxanilor lichizi este relativ mic şi foarte puţin influenţat de temperatură. Această valoroasă proprietate conduce la utilizarea acestei categorii de polisiloxani ca lubrifianţi, unsori de ermetizare, uleiuri superioare pentru pompele de vid etc.

Tensiunea superficială extrem de scăzută, în special pentru polisiloxanii lichizi (20-25 dyn/cm) conduc la utilizarea lor ca agenţi de hidrofobizare a diferitelor suprafeţe, precum şi ca agenţi antispumanţi.

Proprietăţile electrice sunt excelente , siloxanii prezentând o rezistivitate înaltă şi pierderi dielectrice reduse. Această calitate, combinată cu o stabilitate deosebită la atacurile agresive ale mediului, a condus la utilizarea polimerilor ca fluide dielectrice în transformatoarele de forţă, ca şi sub formă de acoperiri ale suprafeţelor de sticlă sau pieselor ceramice de la liniile de înaltă tensiune.

Siloxanii, în special cei fluizi, au un înalt coeficient de compresibilitate în comparaţie cu alte lichide organice sau polimeri, cu cât masa moleculară este mai mică sau temperatura este mai înaltă. Datorită acestei calităţi ei sunt folosiţi ca amortizori de şoc în industria automobilelor.

Scanned with OKEN Scanner

În afară de **inerţie chimică,** polisiloxanii manifestă o deosebită **inerţie fiziologică**, ceea ce conduce la utilizarea acestor polimeri în medicină şi cosmetică. Astfel, pentru prevenirea coagulării sângelui, acele hipodermice şi seringile sunt tratate cu siliconi (siliconizare).

O serie de creme şi loţiuni antialergice conţin polisiloxani solubili în alcool.

O altă calitate este **rezistenţa la ozon şi atacul prin iradiere UV.**

9.18.2. ELASTOMERII SILICONICI

Sunt polidimetilsiloxani, care, prin reticulare, formează o reţea elastică cu proprietăţi interesante:

Reticularea poate fi făcută prin:

-radicali liberi şi intercuplarea a două grupe $-CH_3$ şi formarea punţilor $-CH_2-CH_2-$

-reticulare prin silanoli, cu crearea punţilor -Si-O-Si-

-reticulare prin grupe vinilice sau alilice ataşate la siliciu. Punţile create sunt chimic asemănătoare cu cele create prin reticularea iniţiată de radicali liberi.

Elastomerii siliconici sunt mai puţin rezistenţi la uzură decât cauciucurile obişnuite, dar au o mai bună rezistenţă la uleiuri şi un interval larg al temperaturilor de exploatare, între -90°C şi +200°C.

Datorită calităţii lor de materiale dielectrice, elastomerii siliconici sunt cei mai buni izolatori organici. Dacă se mai ţine seama şi de stabilitatea termică înaltă, flexibilitatea la temperatură joasă, rezistenţa la ozon şi la descărcări corona şi inflamabilitatea scăzută, utilizarea lor pentru echipamente electronice sau circuite de înaltă tensiune apare evidentă.

Calităţile nealergice se păstrează şi la elastomerii siliconici, motiv pentru care aceste materiale se utilizează în medicină la confecţionarea protezelor pentru operaţii plastice, ca şi pentru înlocuirea unor părţi distruse din organe vitale (cel mai cunoscut element este valva artificială pentru inimă). De asemenea, porţiuni importante de artere pot fi înlocuite cu tuburi din cauciuc siliconic. Simulatorii cardiaci încapsulaţi într-o peliculă de elastomer siliconic permit implantarea facilă în cavitatea toracică.

În fine, elastomerii siliconici sunt cunoscuţi şi prin proprietatea de "chit elastic". La deformaţii uşoare sau sub propria lor greutate, ei curg, pentru ca la o întindere bruscă sau o aruncare să sară ca o minge.

Printr-o structură tridimensională se caracterizează şi **răşinile siliconice.** Spre deosebire de elastomeri, aceste răşini au temperatura de vitrifiere în jur de 200°C. Având şi calităţi electrice, răşinile se utilizează în special în electrotehnică, pentru piese turnate sau lacuri exploatabile la temperaturi ridicate.

Procesarea siliconilor se face în funcţie de tipul de material (lichid, răşină sau elastomer) prin metodele clasice pentru fiecare.

Scanned with OKEN Scanner

- mixare plus măcinare cu adaosuri diverse;
- extrudere;
- calandrare;
- acoperiri prin sprayere sau înmuiere.

9.19. MATERIALE POLIMERICE DE ÎNALTĂ PERFORMANȚĂ

Există un număr de materiale polimerice care se disting prin proprietăţi excelente , de înaltă performanţă. Aşa sunt:
-polietilena de masă moleculară foarte înaltă;
-polimerii cristale lichide;
-câţiva elastomeri termoplastici;
-dendrimerii sau polimerii stelaţi

9.19.1. POLIETILENA DE MASĂ MOLECULARĂ ULTRA-ÎNALTĂ, UHMW PE

Este o polietilenă liniară de mare densitate, cu o greutate moleculară extrem de ridicată, de la 3.000.000 la 6.000.000. Aceasta îl conferă proprietăţi cu valori neobişnuite: excepţională rezistenţă la impact şi la abraziune, dar necesită şi tehnologii speciale de prelucrare. A apărut ca produs comercial în 1958.

Sinteză-polimerizare

Se obţine printr-un proces Ziegler-Natta modificat.

Proprietăţi

În tabelul 9.38 consemnăm proprietăţile esenţiale ale UHMW PE. Proprietăţile care o caracterizează în mod special sunt următoarele:
- excepţională rezistenţă la impact la temperaturi criogenice;
- cea mai ridicată rezistenţă la abraziune, dintre toate materialele termoplastice;
- coeficient de fricţiune scăzut;
- proprietăţi bune de autolubrifiere;
- înaltă rezistenţă la oboseală;

Scanned with OKEN Scanner

- foarte bună rezistenţă la medii corozive;
- izolaţii electrice şi excelente proprietăţi dielectrice.

Tabel 9.38.
Material:POLIETILENA CU MASĂ MOLECULARĂ ULTRA ÎNALTĂ (UHMW-PE)

Proprietatea	Valoarea	Unităţi de măsură	Testul
Proprietăţi mecanice			
Densitatea	0,93	g/cm^3	D792
Rezistenţa la tracţiune	19,9-41,4	MPa	D638
Modulul de elasticitate	110.000	MPa	D638
Modulul de încovoiere		MPa	D790
Alungirea la rupere	300	%	D638
Duritatea	R32		D785
Proprietăţi termice			
Deflecţia T @ 264 psi	46	°C	D648
Deflecţia T @ 66 psi	79	°C	D648
Punctul de înmuiere Vicat	136	°C	D1525
Indicele UL de temperatură		°C	UL746B
Flamabilitatea UL			UL94
Coeficientul de dilatare termică liniară	$1,3 \times 10^{-4}$ $2,0 \times 10^{-4}$	$mm/mm/^0C$ -30-+30 30-60	D696
Proprietăţi de mediu			
Absorbţia apei 24 ore		%	D570
Claritatea		% transmisie	D1003
Dezagregarea în aer liber		%	D1435
Rezistenţe chimice			
-la acizi slabi	Stabil		D543
-la acizi tari	Neatacat		D543
-la alcalii slabe	Stabil		D543
-la alcalii tari	Neatacat		D543
-la solvenţi cu greutate moleculară scăzută	Uşoară Umflare		D543
-la alcooli	Nu este atactat		D543
Proprietăţi electrice			

Scanned with OKEN Scanner

Rezistenţa dielectrică	17,7	kV/mm	D149
Constanta dielectrică	2,3		D150
Factorul de putere	$< 5 \times 10^{-6}$		D150
Alte proprietăţi			
Punctul de topire	132	°C	D3418
Temperatura de tranziţie sticloasă		°C	D3418

Aplicaţii

Foile şi plăcile din UHMW-PE, ideale pentru rezistenţa la abraziune, sunt utilizate în industria chimică pentru transportul produselor granulare. Se execută componente pentru liniile tehnologice de producere a băuturilor, componente de pompe, garnituri de etanşare, filtre, melci de alimentare, ghidaje, role, rulmenţi etc. În ultimul timp se foloseşte pentru placarea maşinilor de curse, a vapoarelor, sistemelor de tratare a cărbunilor şi a apei. Se execută şi componente în instalaţii de preparare a cărbunilor şi a minereurilor; materiale pentru construcţia de căi de rulare cu role în diverse industrii, în industria automobilului (saboţi şi plăcuţe de frână) precum şi în industria cargourilor şi a ambarcaţiunilor diverse.

Toate domeniile care solicită materiale, altele decât metalice sau ceramice, cu excelentă rezistenţă la abraziune, folosesc UHMW- PE. Mai are aplicaţii în medicină (proteze medicale, filtre pentru sânge) şi în domeniul militar (veste antiglonţ, căşti de protecţie)

Tehnologii de prelucrare

UHMW PE nu se compară cu celelalte materiale termoplastice. Catenele moleculare foarte lungi exclud prelucrarea prin metodele clasice şi conduc spre metodele specifice metalurgiei pulberilor sau la metode de procesare cu fluorocarbon. La presiune obişnuită are o vâscozitate extremă a "topiturii" şi deci, nu curge şi nu-şi schimbă forma. La presiune joasă, granulele pot fi sinterizate şi transformate în piese, la temperaturi corespunzătoare.

Tehnologia comună de prelucrare este compresia sau presarea. Se mai prelucrează prin matriţare şi tehnici speciale de extrudere.

Scanned with OKEN Scanner

9.19.2. POLIMERI CRISTALE LICHIDE

Sinonime : Răşini Xydar, Vectra, Ekonol

Materialele polimerice cuprinse sub denumirea de cristale lichide sunt termoplastice fragile, rigide şi dure, depăşind toate celelalte materiale polimerice în privinţa următoarelor proprietăţi:

- rezistenţă termică
- inflamabilitate
- proprietăţi electrice
- rezistenţă chimică

Denumirea de cristal lichid vine de la proprietatea materialului de a avea un grad înalt de ordonare cristalină în fază lichidă, în topitură.

9. 19. 2. 1. Structură şi clasificare

După modul de formare se disting două categorii de cristale lichide:

- ***termotrope***, a căror structură ordonată apare în stare topită. Acestă categorie se subdivide în *cristale lichide enantitropice* şi *cristale lichide monotropice*. Primele se formează prin răcirea lichidului izotrop, tranziţiile petrecându-se la o anumită temperatură, prin încălzirea sau răcirea topiturii.Cea de a doua categorie se obţine numai prin suprarăcire.

- ***liotrope***, a căror structură ordonată apare la dizolvare la o anumită concentraţie, în apă sau în alt lichid.

9. 19. 2.2. Cristale lichide termotrope

Cristalele lichide termotrope sunt ***nematice*** la temperatură ridicată. Aceasta înseamnă că moleculele, sub formă de baghete, sunt aranjate paralel cu una şi aceeaşi direcţie, dar poziţiile moleculare nu au ordine la mare distanţă. Numărul moleculelor aliniate creşte odată cu scăderea temperaturii. Aceste materiale sunt lichide, curg, iar structura lor se schimbă în timp.

Sub temperatura de tranziţie materialul capătă o structură stratificată, în sensul că moleculele, pe lângă faptul că sunt aliniate paralel între ele, sunt şi grupate în straturi. Moleculele asemănătoare unor baghete sunt aşezate perpendicular pe strat. In interiorul unui strat structura este amorfă, deoarece nu prezintă ordine la mare distanţă. Totuşi, în direcţie perpendiculară pe strat apare şi ordinea la mare distanţă: concentraţia moleculelor este o funcţie periodică a distanţei măsurate perpendicular pe strat. Distanţa de repetare este aproximativ aceeaşi cu lungimea moleculei. Aceasta este faza ***smectică*** *A*.

La o temperatură şi mai scăzută cristalul lichid devine ***smectic*** *C*. Acest material prezintă şi el o structură stratificată. În interiorul stratului este prezentă

Scanned with OKEN Scanner

structura bidimensională a unui lichid. In a treia direcţie apare însă o structură periodică. Moleculele sunt toate aliniate paralel, dar direcţia lor nu mai este perpendiculară pe planul stratului (figura 9.2.). Separaţia dintre straturi scade şi devine egală cu $l \cos \theta$, unde l este lungimea moleculei, iar θ este unghiul dintre axa lungă a moleculei şi normala la strat.

Dacă temperatura este coborâtă şi mai mult, materialul trece în faza ***smectică B***, adică ultima fază dinaintea cristalizării complete. Moleculele din fiecare strat formează în faza smectică B un aranjament regulat. Fiecare strat este acum un cristal bidimensional. Totuşi, poziţiile moleculare dintr-un strat nu sunt legate cu poziţiile din alt strat.

Orientarea moleculelor pentru a obţine fazele A, B, C de cristale lichide se face utilizând câmpul electric sau magnetic.

Cristalele lichide ***colesterice*** păstrează aranjarea în straturi a moleculelor, dar pe fiecare strat axa lungă a moleculei este rotită cu 10-20^0 faţă de poziţia stratului alăturat. In felul acesta, orientarea moleculelor privită de sus în jos are un aspect helicoidal.

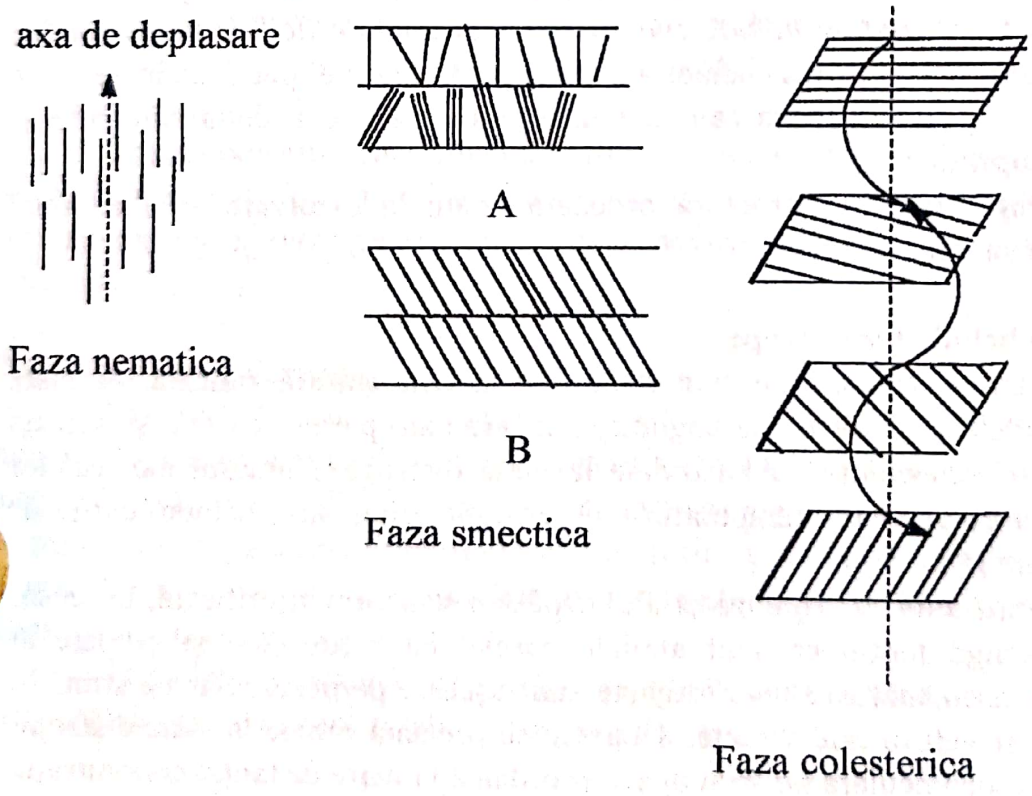


Fig. 9.2. Reprezentarea schematică a aranjării moleculelor în faza nematică, smectică şi colesterică

9. 19. 2. 3. Cristale lichide liotrope

Săpunurile, detergenţii, unele macromolecule naturale şi sintetice sunt cuprinse în categoria cristalelor lichide liotrope.

Pentru explicarea simplificată a structurii acestui tip de cristale lichide vom presupune că molecula este alcătuită dintr-o catenă hidrocarbonată (liofobă) şi o parte liofilă (cationică). In mediu apos, moleculele se vor grupa în aşa fel încât capătul liofil să fie înspre solvent iar cel liofob înspre interior.

La concentraţii mici, în mediul apos se formează globule aproape sferice, ce conţin 20-100 de molecule asociate, a căror diametru atinge câteva sute de angstromi. Capetele polare vor forma suprafaţa globulei, iar capetele hidrofobe sunt orientate în interior (figura 9.3.)

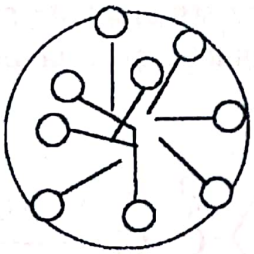


Fig.9.3. Aspectul unei formaţiuni globulare de săpun

Dacă concentraţia de săpun creşte, globulele se turtesc, luând forma unui elipsoid cilindric. Aranjarea capetelor polare într-o direcţie şi a celor hidrofobe în direcţie opusă în "aglomeraţia" dictată de concentraţie, duce la structuri de fază smectică de tipul celor prezentate schematic în figura 9.4.

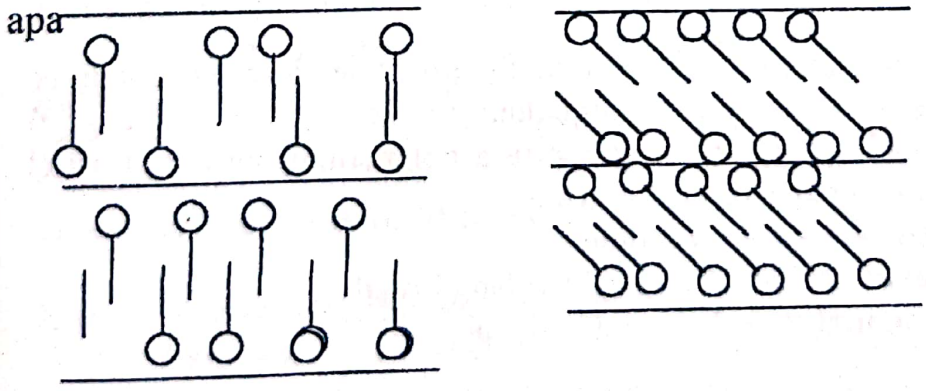


Fig.9.4. Structuri smectice de săpun în apă la concentraţii mari.

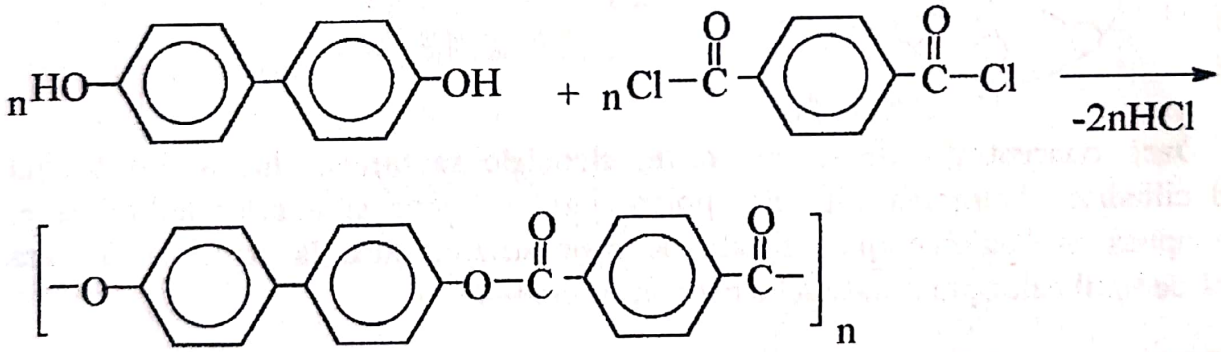
În structura stratificată, moleculele polare vor fi aliniate perpendicular sau sub un anumit unghi faţă de planul stratului. La interfaţa a două straturi sunt aglomerate grupele polare, iar apa va ocupa spaţiul redus dintre două rânduri de grupe polare.

Reprezentanţi mai importanţi ai polimerilor liotropi sunt derivaţii de celuloză (acetatul de celuloză, hidoxipropilceluloza), poliamidele aromatice, poli (N-alchil-izocianaţii), acizii nucleici, polipeptidele, polizaharidele, polifenilenbenzo-bis-oxazolii, etc.

9. 19. 2. 4. Sinteza cristalelor lichide

Una din condiţiile apariţiei domeniilor ordonate de tip cristal lichid este semirigiditatea sau rigiditatea lanţurilor polimerice. Structural, asemenea catene sunt alcătuite din nuclee benzenice legate între ele prin punţi eterice sau esterice poziţionate în para. Mai recent s-a descoperit că aceste punţi pot fi constituite şi din funcţii amidice (-NH-CO-), iminice (-OC-N-CO-) sau uretanice.

Un exemplu tipic de sinteză a unui polimer cu structură de cristal lichid este reacţia de policondensare interfacială între un diol aromatic şi o diclorură a unui acid aromatic bibazic (reacţia Schotten-Baumann).

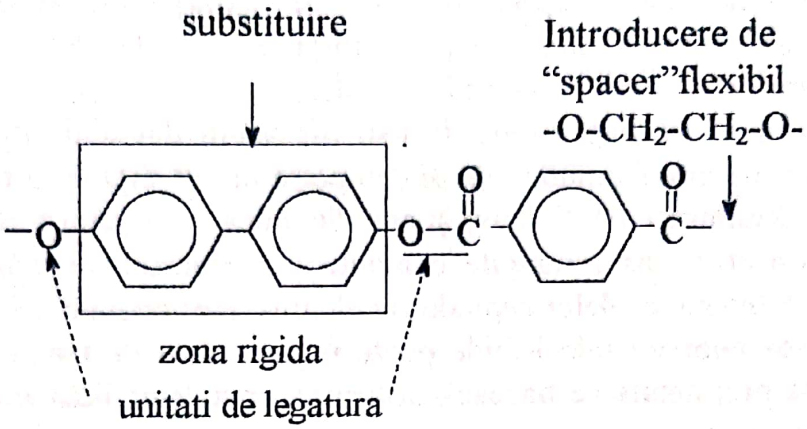


Totuşi, astfel de macromolecule rigide tind să fie infuzibile, descompunându-se înainte de a se topi. Pentru a depăşi această dificultate prelucrativă, o soluţie ar fi găsirea unei metode de coborâre a punctului de topire a polimerului, făcându-l astfel prelucrabil, fără a-i distruge ordonarea de cristal lichid.

Există trei căi de realizare a acestei cerinţe:

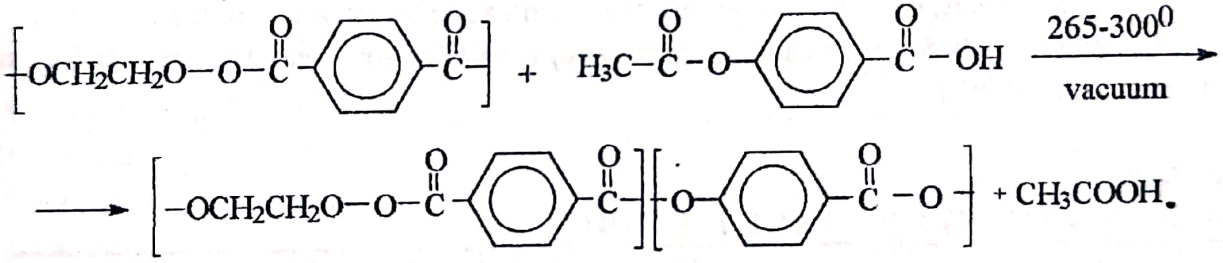
- introducerea de grupări flexibile ("spacers") în lanţul rigid
- substituirea nucleelor aromatice din unitatea rigidă
- copolimerizarea

Scanned with OKEN Scanner



Schema strategiei de coborâre a temperaturii de topire la polimerii cristale lichide prin primele două căi.

Cea de a treia cale poate fi ilustrată prin reacţia de modificare chimică a polietilentereftalatului cu p- oxibenzoat în condiţii de temperatură ridicată şi vacuum. Se obţine astfel un copoliester cu alternaţa neregulată a secvenţelor.



In afară de polimerii cristale lichide termotrope cu structură poliesterică, au mai fost sintetizaţi polimeri azometinici, polieteri, poliamide, polieteresteri şi poliizocianaţi.

O altă metodă de sinteză a polimerilor cristale lichide termotrope constă în legarea grupelor mezogene de un lanţ polimeric principal, fie direct, fie prin intermediul unor elemente de distanţare. Astfel de catene principale pot fi poliacrilice sau polimetacrilice. Modalitatea de fixare a grupei mezogene poate fi radicalică, anionică, cationică sau printr-o modificare chimică.

9. 19. 2. 5. Proprietăţile cristalelor lichide

Toate aceste modele de polimeri manifestă mezofaze nematice şi smectice. Faza colesterică presupune şi prezenţa grupelor chirale. Uneori faza colesterică se poate obţine copolimerizând un monomer ce produce o fază nematică cu un comonomer ce conţine un atom de carbon asimetric (chiral). Importanţa acestor polimeri cu fază colesterică provine din structura lor helicoidală ce conferă selectivitate în reflexia luminii şi o extrem de puternică activitate optică.

Scanned with OKEN Scanner

Proprietăţile de ***anizotropie optică***, ce sunt rezultat al orientării macromoleculelor sub influenţa unui câmp de forţă exterior (electric, magnetic sau termic) sunt exploatate în domeniul panourilor de afişaj.

În prezenţa unor cantităţi infime de ioni (proveniţi din impurităţi sau dopaj) lichidul capătă centre de discontiniutate ce se comportă diferit faţă de o rază incidentă. Fenomenul poartă denumirea de " împrăştiere dinamică a luminii" şi stă la baza construirii ecranelor pentru ceasuri digitale, computere, instrumente de măsură şi calcul.

Tot de orientatea moleculelor depinde şi culoarea unor cristale lichide. In funcţie de structură, culoarea unor cristale lichide poate fi controlată de temperatură sau de presiune. Pe această proprietate se bazează utilizarea cristalelor lichide ca senzori de temperatură sau de presiune.

Proprietăţile termice de înaltă performanţă ale cristalelor lichide sunt valorificate tehnic. Aceste materiale prezintă:

- stabilitate termică excelentă până la 300^{0}C
- rezistenţă mecanică păstrată până la această temperatură
- rezistenţă la fluaj pe termen lung şi la temperatură ridicată.
- conductivitate relativ slabă, putând servi ca izolator termic
- coeficient de expansiune termică / contracţie termică foarte mic

Cristalele lichide excelează şi prin ***proprietăţile lor electrice, mecanice şi chimice*** (Tabelul 9.39)

Tabel 9.39
Material: POLIMERI CRISTALE LICHIDE

Proprietatea	**Valoarea**	**Unităţi de măsură**	**Testul**
Proprietăţi mecanice			
Densitatea	1,70	g/cm^3	D792
Rezistenţa la tracţiune	94	MPa	D638
Modulul de elasticitate	12894	MPa	D638
Modulul de încovoiere	9101	MPa	D790
Alungirea la rupere	1,8	%	D638
Duritatea	Rockwell R: 79		D785
Proprietăţi termice			
Deflecţia T @ 264 psi	319	°C	D648
Deflecţia T @ 66 psi		°C	D648
Punctul de înmuiere Vicat	348	°C	D1525
Indicele UL de temperatură		°C	UL746B
Flamabilitatea UL			UL94

Scanned with OKEN Scanner

Coeficientul de dilatare termică liniară	$1,5 \times 10^{-5}$	mm/mm/°C	D696
Proprietăţi de mediu			
Absorbţia apei (24 ore)	< 0,1	%	D570
Claritatea	Opac	% transmisie	D1003
Dezagregarea în aer liber	NA	%	D1435
Rezistenţe chimice			
-la acizi slabi			D543
-la acizi tari			D543
-la alcalii slabe			D543
-la alcalii tari			D543
-la solvenţi cu greutate moleculară scăzută			D543
-la alcooli			D543
Proprietăţi electrice			
Rezistenţa dielectrică	20	kV/mm	D149
Constanta dielectrică	3,94		D150
Factorul de putere	0,031		D150
Alte proprietăţi			
Punctul de topire	410	°C	D3418
Temperatura de tranziţie sticloasă		°C	D3418

- sunt izolatori electrici peformanţi
- sunt materiale cu o înaltă transparenţă la microunde, în special la temperaturi ridicate, ceace le face să rămână reci chiar în mediul de temperatură ridicată în care lucrează. Pe această proprietate se bazează utilizarea lor în fabricarea cuptoarelor cu microunde, dar şi a componentelor de urmărire a ţintei în domeniul militar.
- sunt materiale rigide, cu bună rezistenţă mecanică
- au o bună rezistenţă la aprindere, produsele de ardere fiind relativ netoxice
- sunt foarte rezistente la atacul chimic al solvenţilor obişnuiţi, al uleiurilor, al produselor alimentare, al hidrocarburilor, al acizilor şi bazelor slabe.
- rezistenţa la umezeală este ridicată, chiar în condiţii de temperatură ridicată

Scanned with OKEN Scanner

- prezintă excelente proprietăţi de prelucrare. Atunci când temperatura de topire este mai scăzută, (ceea ce permite o topire rapidă), urmată imediat de o răcire, procesele de formare vor fi realizate într-un interval mai scurt. Vâscozitatea scăzută a topiturii permite formarea de foi subţiri şi piese cu profil foarte complicat.

- contractibilitatea foarte mică în procesul de formare este de asemenea o calitate a acestor materiale.

9. 19. 2. 6. Aplicaţii

Cea mai mare parte din producţia de cristale lichide (80-90%) se utilizează pentru fabricarea utilajelor şi vaselor de bucătărie. Se produc componentele esenţiale ale cuptoarelor cu microunde, a componentelor pentru mixere, platane, piese de izolaţie electrică în motoare electrice de mică capacitate.

Alt important consumator de cristale lichide este piaţa de materiale electronice şi electrice: conectori, prize, dulii, plăci pentru circuite integrate.

În multe ramuri ale industriei constructoare de maşini, cristalele lichide pot înlocui metalele: (componente pentru instalaţia electrică a autovehiculelor, înlocuirea titanului din multe componente, cristalele lichide având un preţ de cost mai scăzut, componente ale motoarelor elelctrice).

În industria echipamentelor medicale cristalele lichide sunt folosite pentru construcţia de componente care sunt sterilizate repetat.

În industria fotocopiatoarelor ca şi în producerea de componente cu fibre optice, cristalele lichide ocupă un loc tot mai important.

De asemenea cristalele lichide sunt utilizate în traseele de ventilaţie mineră, industrie aeronautică şi metalurgie.

Tehnologii de prelucrare

Materialele cristale lichide se prelucrează în mod curent prin:

- tehnologia de formare prin injecţie
- tehnologia de acoperire cu pulberi în pat fluidizat
- sistemele liotropice au prelucrarea limitată la producerea de filme şi fibre.

Varităţile de poliamide Kevlar şi Nomex prezintă după filare remarcabile proprietăţi mecanice, o inerentă lipsă de inflamabilitate şi o rezistenţă chimică bună.Ceva mai mică este rezistenţa acestor materiale la lumină solară şi ultravioletă.

Scanned with OKEN Scanner

9. 19. 3. DENDRIMERI

In anul 1978 un nou domeniu fascinant al chimiei polimerilor se iveşte la orizont. Vögtle descrie sinteza unor noi tipuri de molecule pe care le denumeşte "molecule în cascadă". Acest tip de polimeri prezintă o structură hiperramificată, dar totodată şi hiper-regulată.

Abia în jurul anilor 1987-1990 Tomalia şi Newkome sistematizează şi dezvoltă datele privind sinteza şi proprietăţile acestor polimeri care, din cauza arhitecturii lor neobişnuite au primit denumirea de dendrimeri (de la grecescul dendros = copac) sau polimeri asemenea unei explozii solare ("starburst polymers).

Un dendrimer poate fi definit ca o macromoleculă sferică uriaşă, cu structură hiper-ramificată, ce posedă un mare număr de centre active şi ale cărei dimensiuni, greutăţi şi ordonări structurale pot fi precis controlate.

9.19.3.1 Metode de sinteză

Dendrimerii pot fi sintetizaţi prin trei căi generale.

O primă metodă este creşterea multiplicativă, controlată, a ramificaţiilor de la un monomer plurifuncţional ("core" = inimă). La fiecare funcţiune a acestui monomer are loc o reacţie cu un compus difuncţional şi succesiv cu monomerul polifuncţional iniţial. In felul acesta ia naştere un strat la care numărul de centre active (grupe reactive) este multiplicat (figura 9.5.).Cele două secvenţe de reacţie se repetă, dând naştere la noi straturi. Fiecare strat poartă denumirea de generaţie.

Acestă metodă de sinteză este denumită metoda de ***creştere divergentă.*** În figura 9.5.a este prezentat un exemplu de sinteză a unui dendrimer poliamidoaminîc.

O a doua cale de sinteză utilizează natura simetrică a moleculelor, dispunând o creştere dinspre periferie spre interiorul macromoleculei. Aici funcţionalitatea (numărul de centre reactive) este limitată. Metoda a fost denumită ***creştere convergentă*** şi este reprezentată schematic în figura 9.6. In figura 9.6. a. este exemplificată sinteza unui dendrimer polieteric.

O a treia cale de sinteză, de dată foarte recentă, poartă denumirea de ***sinteză prin autopolicondensare*** şi este reprezentată schematic în figura 9.7.

Începând cu anul 1995, apar în literatura de specialitate sinteze ale unor dendrimeri ce conţin heteroatomi (siliciu, sulf şi fosfor).

Cele mai numeroase cercetări în domeniu sunt realizate în Japonia (dendrimeri cu siliciu) şi în Franţa (dendrimeri cu fosfor şi sulf).

Sintezele de dendrimeri - complecşi metalici aparţin unor grupe de cercetători din Italia.

Scanned with OKEN Scanner

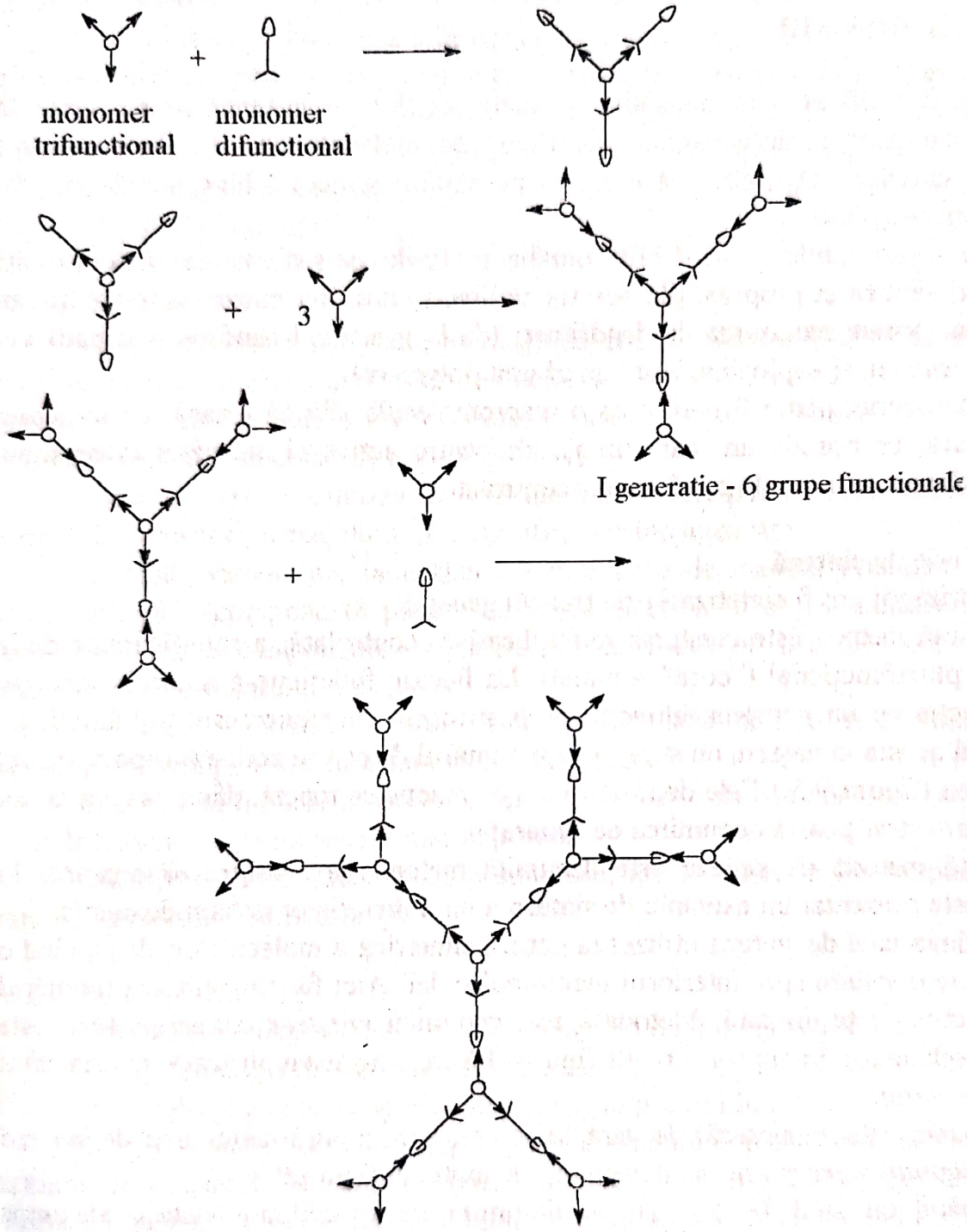
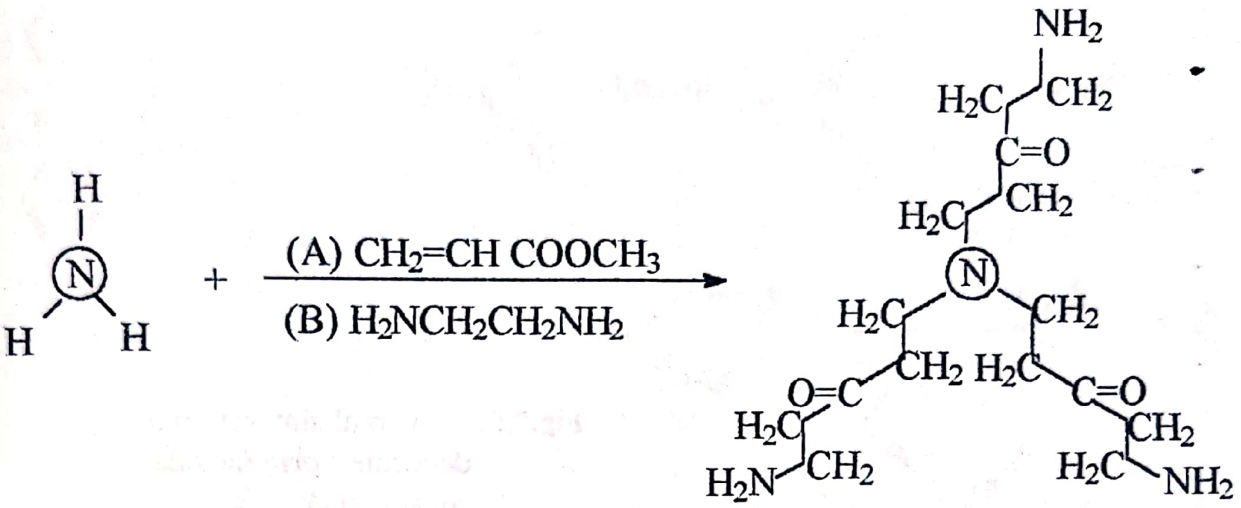


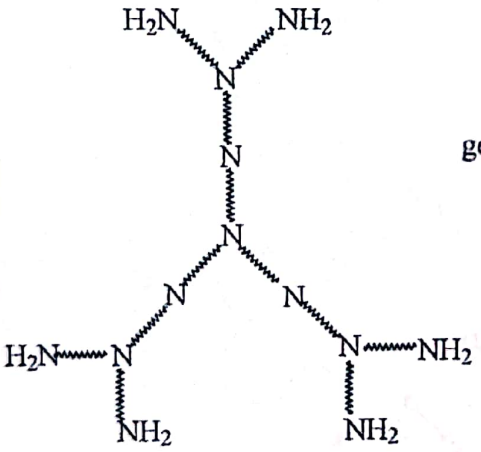
Fig. 9. 5. Schema de sinteză prin creştere divergentă

Scanned with OKEN Scanner



Generatia 0

Prin repetarea secvenţelor de reacţii:



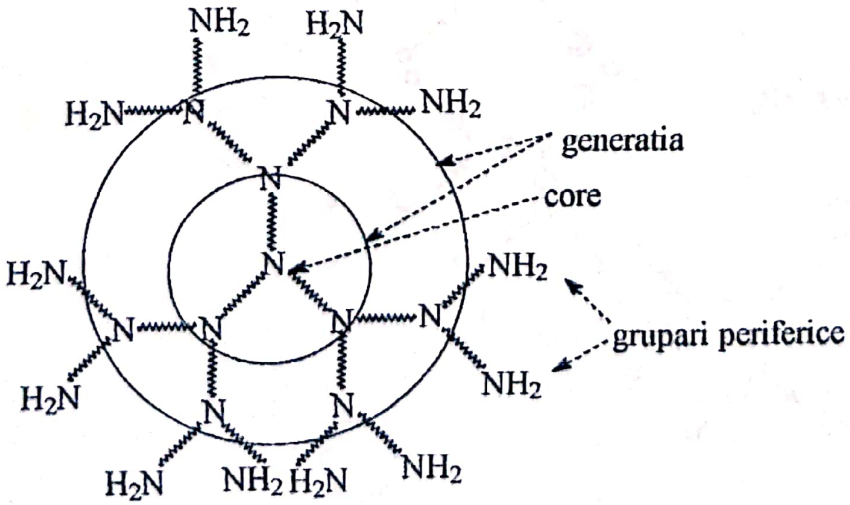


Fig. 9.5.a. Sinteza unui dendrimer poliamidoaminic prin creştere divergentă

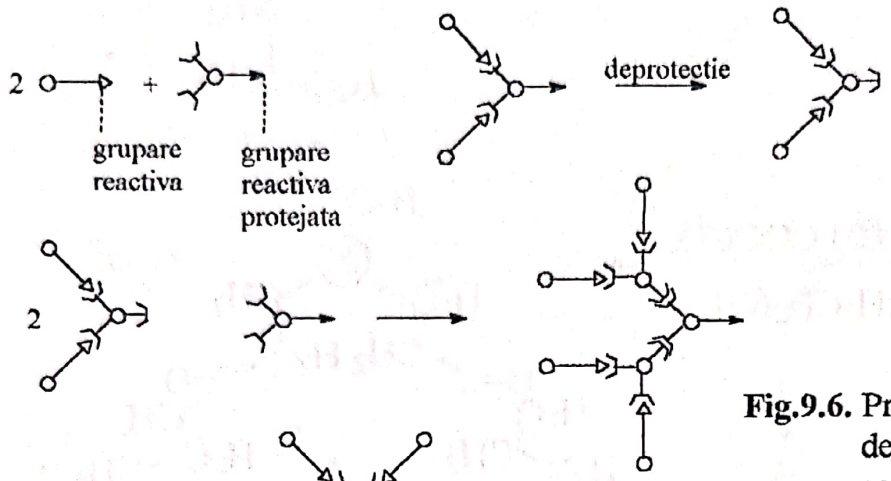
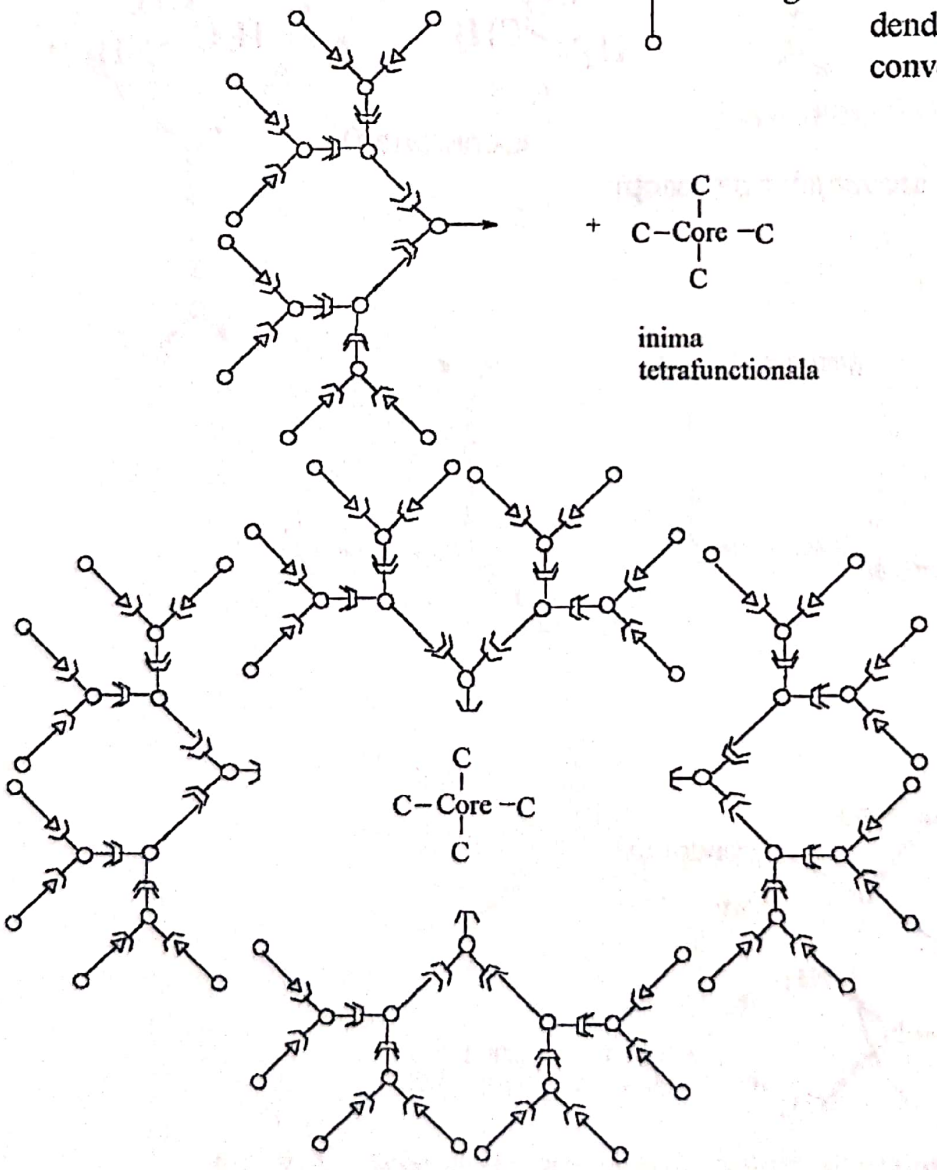
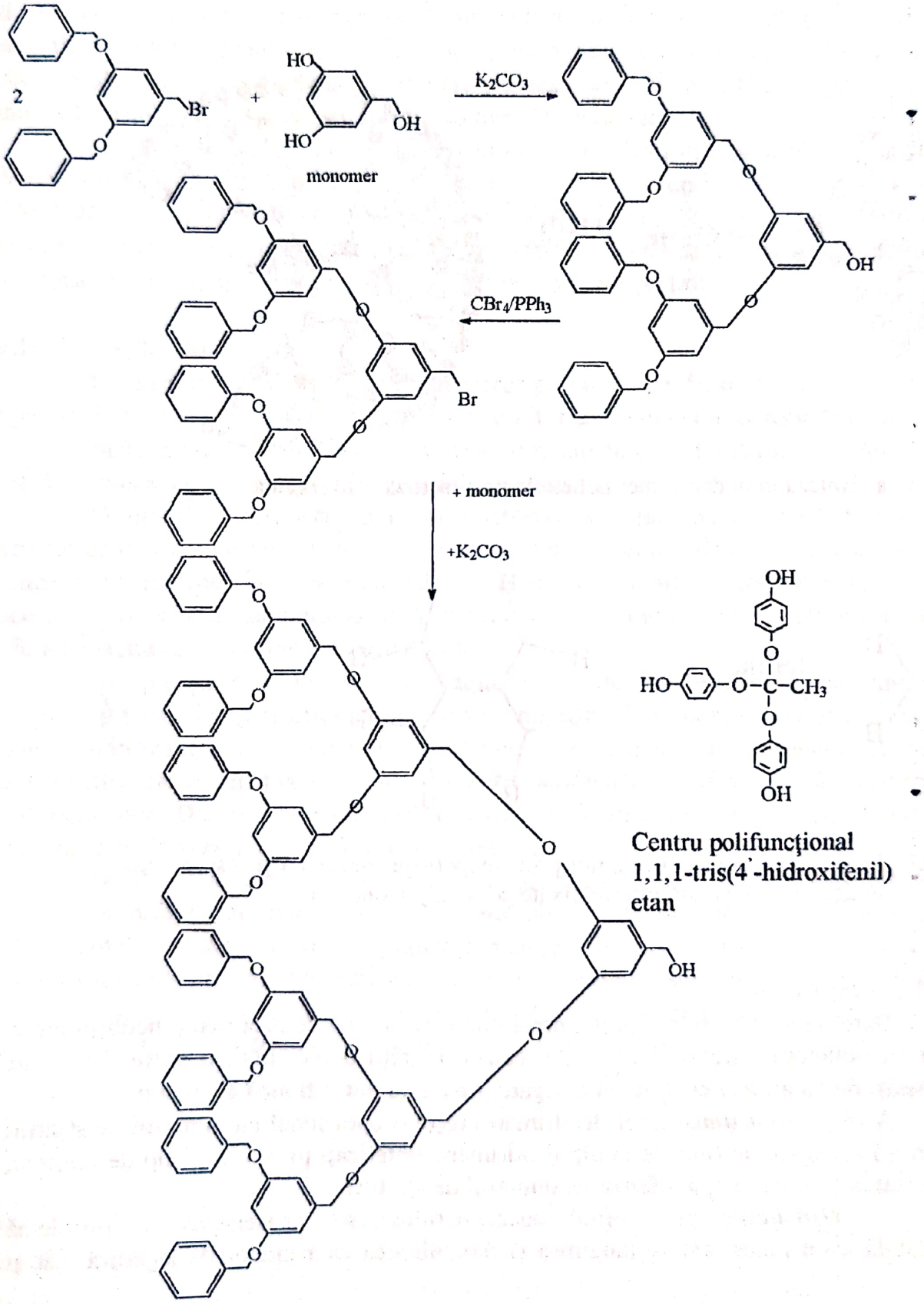


Fig.9.6. Principiul sintezei unui dendrimer prin metoda convergentă



Scanned with OKEN Scanner



Centru polifuncţional 1,1,1-tris(4'-hidroxifenil) etan

Scanned with OKEN Scanner

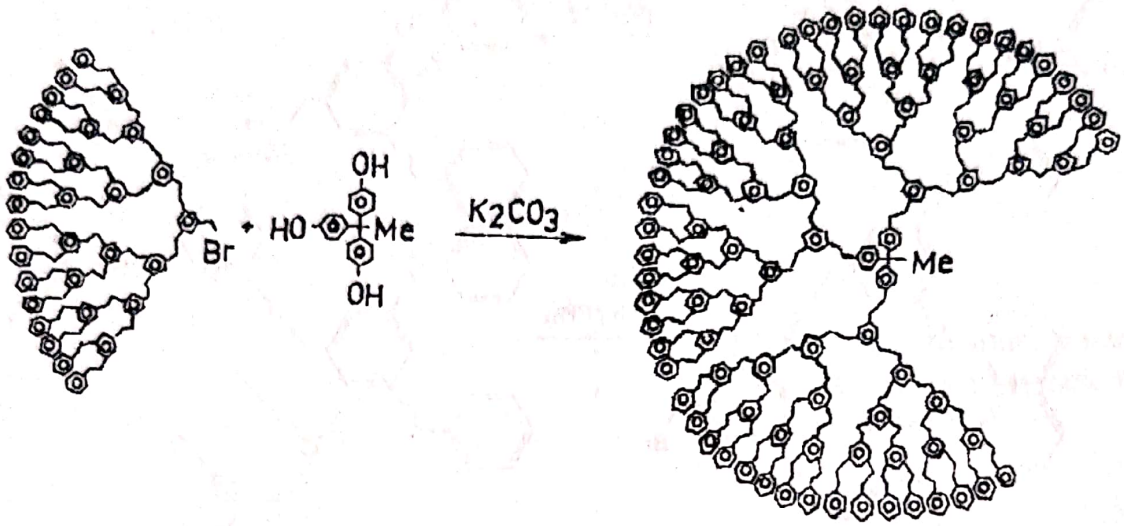


Fig. 9.6. a. Sinteza unui dendrimer polieteric prin metoda convergentă

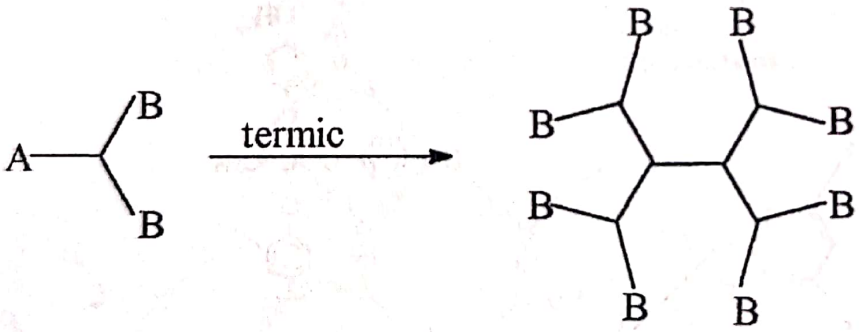


Fig. 9.7. Schema sintezei dendrimerilor prin autopolicondensare (A şi B sunt grupe funcţionale de natură diferită fixate pe acelaşi monomer)

9.19.3.2. Proprietăţi.

Datorită structurii lor aparte, dendrimerii au o serie de proprietăţi neobişnuite în raport cu polimerii lineari. În plus, din cauza noutăţii domeniului, o parte din aceste proprietăţi fie nu au fost complet investigate, fie nu au putut fi încă elucidate.

Astfel, ***vâscozitatea*** unor dendrimeri creşte proporţional cu numărul de straturi (generaţii) adăugate, în timp ce la alţi dendrimeri, sintetizaţi prin acelaşi tip de creştere, vâscozitatea este aceeaşi, indiferent de numărul de straturi.

Densitatea pe profilul dendrimerului este deasemenea o problemă discutabilă, ce depinde atât de lungimea şi flexibilitatea elementelor de legătură, cât şi

Scanned with OKEN Scanner

de interacţiunea unităţilor monomere. S-au creat două modele de simulare matematică a structurii dendrimerilor, unul la care densitatea maximă se află în centrul macromoleculei, iar cel de al doilea care posedă maximul densităţii la periferie. Nici unul dintre cele două modele nu ilustrează perfect realitatea.

Forma aparte a giganticelor molecule de dendrimer şi controlul ei analitic depind evident de numărul de straturi existente. Prin simulare pe computer (program AMBER) s-a ajuns la concluzia că generaţiile inferioare au un grad mai înalt de asimetrie. Incepând cu generaţia a treia, forma devine ovoidală, pentru ca spre generaţia a cincea, să se turtească tinzând spre un sferiod aproape perfect.

9.19.3.3. Aplicaţii.

În afară de problemele sintezei acestor polimeri ramificaţi sferic şi de controlul riguros al structurii lor, dendrimerii şi-au dovedit deja utilitatea în diverse domenii.

Sinteza unor oligonucleotide hiper-ramificate cu caracter dirijat al ramificaţiilor oferă un ***potenţial de selecţie al expresiei genetice***.

O serie de dendrimeri sintetizaţi simetric pe un centru de sulfură de fier oferă un nou tip de moleculă electro-activă incapsulată. ***Capacitatea redox*** a moleculei "închise" (cluster) va fi dependentă de numărul de generaţii ce izolează centrul activ. In felul acesta se pot selecta, după numărul de straturi ce înconjoară centrul, acei dendrimeri ce oferă capacitatea oxido-reducătoare dorită.

Complecşii dendrimerici ce conţin atomi de elemente rare au interesante proprietăţi fotofizice şi electrochimice, absorbind intens lumina în ultraviolet şi vizibil şi fiind oxido-reducători reversibili. Dendrimerii absorbanţi în domeniul vizibil au posibilitatea de a funcţiona ca un ***dispozitiv molecular fotochimic de conversie*** a energiei solare. Datorită centrelor redox conţinute, dendrimerii pot candida cu succes la rolul de ***catalizatori*** în reacţii de transfer electronic.

Dendrimerii cu cupru complexat între grupările amidice de pe ramuri diferite au proprietăţi diferite în funcţie de pH-ul mediului şi de proveniența grupei amidice. Mecanismul formării acestor complecşi funcţie de pH poate avea relevanţă în constituirea unor ***structuri teoretice pe bază de aminoacizi*** selectaţi după necesităţi.

Coeficientul redus de contracţie al acestor noi polimeri oferă un preţios capital în producerea unor ***materiale compozite*** pentru aplicaţii dentare.

Scanned with OKEN Scanner

10.
FORME SPECIALE DE UTILIZARE A MATERIALELOR POLIMERICE.

10.1. MATERIALE DE ACOPERIRE.

Acoperirile cu filme din materiale plastice au rolul de a asigura o serie de funcţionalităţi materialului acoperit ca rezistenţa la apă sau la alte lichide, rezistenţa la flacără, la abraziune sau pur şi simplu cu scopuri decorative. Vopselele, lacurile, emailurile, ca şi materialele de protecţie a matriţelor fac parte din această categorie.

Există numeroase procedee de acoperire cu filme de polimeri. Dintre cele mai importante se menţionează: acoperiri prin sprayere, utilizate în special pentru forme neregulate, metode electrostatice (în cazul în care constanta dielectrică a materialului acoperitor permite polarizarea) şi acoperiri formate prin polimerizarea "in situ" a monomerilor.

10.2. ADEZIVI.

Un adeziv este definit a fi o substanţă capabilă să lipească materiale împreună prin alăturarea suprafeţelor lor.

Între avantajele pe care le oferă adezivii putem menţiona:

- unirea particulelor fine şi a filmelor subţiri, imposibil de realizat prin alte metode;
- distribuirea forţelor ce se aplică ansamblurilor unite prin adezivi pe domenii mai largi;
- adezivul poate funcţiona ca izolator electric sau ca inhibitor de coroziune când lipeşte două metale;
- preţul de cost este redus.

Forţele ce leagă suprafeţele ce urmează a fi lipite de adeziv pot fi comparate cu legăturile secundare ce există între lanţurile moleculare la polimerii termoplastici.

Pentru a avea o legare bună a adezivului de substrat, trebuie ca energia liberă să descrească atunci când cele două componente vin în contact. În plus, adezivul trebuie să fie suficient de fluid pentru a pătrunde complet în substrat, fapt ce se realizează prin aplicarea materialului adeziv la o vâscozitate foarte mică, dar nu infinită.

Scanned with OKEN Scanner

Întărirea adezivului poate fi realizată prin diverse metode: răcirea materialului topit, eliminarea solventului cu care a fost redusă vâscozitatea adezivului, polimerizarea *in situ*, fotoreticularea sau reticularea cu ultrasunete, întărirea sub acţiunea umezelii.

Ultimele trei metode de întărire se referă la adezivii de natură termoreactivă. De multe ori, adezivii pot fi chiar monomeri care polimerizează între plăcile ce urmează a fi lipite. Alteori adezivii sunt răşini termoreactive ce se reticulează termic, cu ajutorul iradierilor sau ultrasonării sau prin reacţii chimice ce au loc sub acţiunea umidităţii.

Toţi adezivii din această ultimă categorie oferă materialului lipit o rezistenţă mecanică deosebită, rezistenţă la temperaturi, presiuni, solvenţi precum şi la forfecări.

Toţi adezivii organici au natură polimerică. În afara "cleiurilor" naturale, cunoscute de mult timp (clei de oase, caseină, amidonul îmbogăţit în componenta sa - amilopectină sau derivaţi de celuloză) adezivii pe bază de elastomeri, răşini fenolice, epoxidice, melaninformaldehidice, cianacrilice sau siliconice sunt dintre cei mai utilizaţi.

În selectarea unui adeziv, trebuie ţinut seama de câţiva factori: adezivul trebuie să "umezească" substratul - dacă acesta nu este absorbant, adezivul trebuie eliberat de urmele de solvent. De asemenea, adezivul nu trebuie să fie mai rigid decât materialele aderente, altfel forţele de deformaţie se vor concentra în stratul de adeziv.

Rezistenţa termică, mecanică, chimică, o slabă conductibilitate electrică şi nu în ultimul rând preţul de cost scăzut, sunt cerinţe dictate de scopul în care adezivul este folosit.

Gama materialelor ce pot fi lipite este foarte largă: metal-metal, metal-ceramică, diferite tipuri de mase plastice, metal-plastic etc.

10.3. FILME.

În industria polimerilor, prin termenul de film se înţelege un material plastic modelat cu maximum de fineţe (grosimea variază între 0,025 şi 0,125 mm).

Filmele pot fi obţinute prin extruderea din topitură a polimerilor termoplastici, utilizând o fantă plană sau circulară, prin calandrare, prin turnare în solvent şi conversie chimică. Extruderea prin dispozitiv inelar are drept rezultat un tub continuu care este apoi gonflat cu ajutorul unei presiuni de gaz, atent controlată până la subţierea peretelui la grosimea dorită. Filmul cilindric astfel obţinut poate fi apoi tăiat şi alungit plan. Alungirea biaxială şi uniaxială şi acoperirea filmelor cu alţi adjuvanţi reprezintă operaţii ulterioare formării filmelor şi sunt folosite pentru îmbunătăţirea calităţilor fizice ale acestora.

În principal, filmele sunt utilizate pentru împachetări (ambalări) ale produselor vandabile (textile, îngrăşăminte, chimicale, alimente etc). Compoziţia şi calităţile lor sunt legate de destinaţia ambalajului. Astfel, filmele pot fi făcute permeabile sau impermeabile la umezeală sau la alte gaze, cu contracţie sau

Scanned with OKEN Scanner

dilataţie termică, rezistente termic, neinflamabile, solubile sau insolubile, transparente sau opace (în special la radiaţii UV), bune conductoare de electricitate sau izolante.

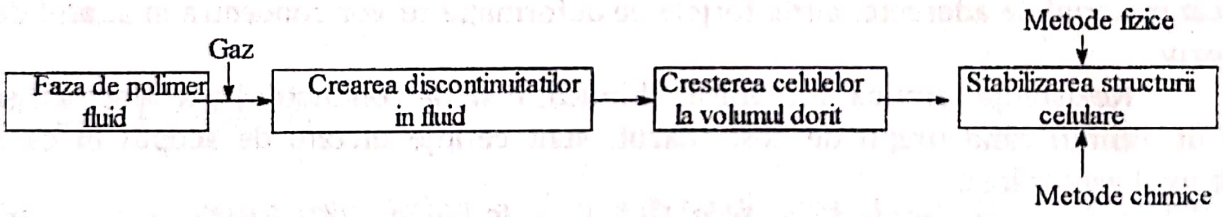
Multe şi importante aplicaţii au căpătat în ultima vreme filmele celulozice, poliesterice sau policarbonat care au fost metalizate în vacuum.

10.4. SPUME.

Spumele sau "plasticele celulare" sunt definite a fi acele materiale polimere la care densitatea aparentă este mult crescută prin prezenţa numeroaselor celule (incluziuni gazoase) dispuse în masa lor. Ele sunt un fel de sisteme bicomponente gaz-solid în care faza solidă, continuă, este o masă plastică sau un elastomer. Faza gazoasă este cuprinsă în "celule" închise.

Spumele polimere pot fi preparate printr-o multitudine de metode. Cel mai important proces, denumit spumare sau proces de expandare constă în transformarea polimerului în stare fluidă într-o formă de material celular cu densitate mică şi fixarea sa în această stare.

Procesul de expandare poate fi divizat în 3 etape, conform schemei:



Formarea şi creşterea celulelor într-o spumă sunt influenţate de presiunea şi viteza gazului (agentului de spumare), de tensiunea superficială a plasticului fluid şi de natura vâscoelastică a polimerului.

Dintre metodele fizice de stabilizare a spumelor, cea mai simplă este răcirea polimerului expandat la o temperatură situată sub temperatura de vitrifiere sau de topire.

Metodele chimice de stabilizare pot fi inerente sistemului (adică în timpul expandării se crează concomitent o reţea tridimensională care solidifică spuma) sau pot fi adaosuri ce controlează tensiunea superficială la nivelul celulelor spumei, influenţând stabilitatea mecanică a spumei.

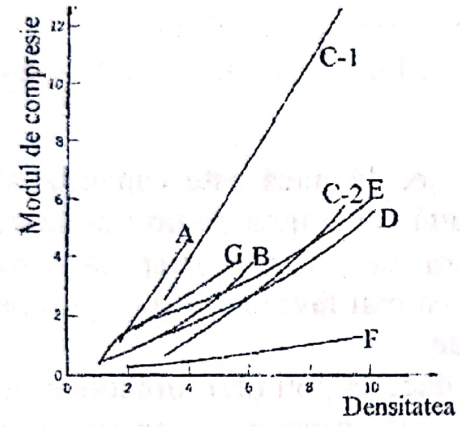
Spumele polimere pot fi prelucrate prin procedeele clasice de prelucrare a maselor plastice sau polimerilor termoreactivi cum ar fi: extruderea, injecţia şi compresia, cu menţinerea adaosului de agent de spumare şi a stabilizatorilor spumelor.

Mai există şi metoda de formare a materialelor celulare prin sinterizarea particulelor de polimer ce conţin în interior faza gazoasă.

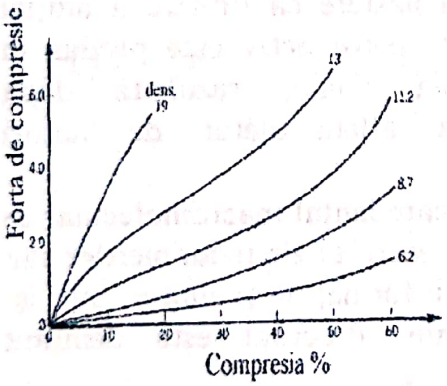
Scanned with OKEN Scanner

Proprietăţile mecanice ale spumelor diferă considerabil după cum spumele sunt rigide sau flexibile. Categoria de spume semirigide se va comporta intermediar.

Modulul de compresie, deformaţia şi modulul de forfecare variază aproape linear în raport cu densitatea spumei rigide. Rezistenţa la impact va fi datorată imperfecţiunilor introduse în spumă în timpul producerii lor.



a



b

Fig. 10.1. Comparaţie între modulul de compresie funcţie de densitate la câteva spume rigide (a) şi spume elastice (b)

Materialele celulare au capacitatea de a fi izolatori termici şi de aici rezultă utilitatea lor pentru căptuşelile frigiderelor casnice, refrigeratoarelor de transport sau comerciale, ca şi în izolaţiile construcţiilor diverse.

Din spume pot fi modelate cutii sau alte ambalaje pentru transportul obiectelor fragile. Datorită proprietăţilor dielectrice pot fi utilizate ca izolatori. Alte utilizări cuprin domeniul capitonajelor de mobilier, automobile, alte mijloace de transport, confecţionare de saltele şi perne etc.

Scanned with OKEN Scanner

11.
TEHNOLOGII DE OBȚINERE A MATERIALELOR POLIMERICE.

11.1. INTRODUCERE.

Procesul în urma căruia o substanţă cu moleculă mică este capabilă să alcătuiască o structură macromoleculară, uriaşă, poartă denumirea de polimerizare (de la grecescul *poli*-mult şi *meros*-parte). Pentru ca un monomer să aibă capacitatea de a polimeriza, el trebuie să se afle în cea mai favorabilă configuraţie energetică şi să posede maximum de grade de libertate.

După mecanismul prin care monomerii pot duce la polimeri, procesele de sinteză macromoleculară se clasifică în două grupe mari. Prima grupă se referă la ***polimerizarea înlănțuită***, în care macromolecula ia naştere ca urmare a adiţiei succesive a monomerilor la un centru activ. Acest centru activ este produs în momentul declanşării procesului. Macromolecula finală, rezultată după întreruperea procesului este o particulă inactivă, aflată alături de lanţuri intermediare în creştere.

Cea de-a doua grupă se referă la procesul în care lanţul macromolecular se dezvoltă pe seama interacţiunii grupelor funcţionale (reactive) ale monomerilor sau intermediarilor. Toate reacţiile sunt identice, compuşii formaţi deşi sunt stabili, îşi menţin aceeaşi reactivitate a grupelor funcţionale. Procesul este denumit ***policondensare*** (poliadiţie)

11.2. POLIMERIZARE ŞI COPOLIMERIZARE.

11.2.1. POLIMERIZAREA ÎNLĂNȚUITĂ SAU ADITIVĂ.

Este caracterizată de 4 stadii: iniţierea, propagarea, transferul de lanţ şi întreruperea; aceste stadii nu sunt întotdeauna necesare şi obligatorii de parcurs. Sunt situaţii în care transferul de lanţ este neglijabil, alteori, procesul de întrerupere poate lipsi dacă condiţiile mediului nu o impun (polimeri vii).

În funcţie de specia activă ce declanşează polimerizarea aditivă, se diferenţiază o ***iniţiere*** radicală sau ionică.

Cea mai frecvent întâlnită în polimerizarea aditivă este iniţierea radicalică, aceasta necesitând producerea unei specii la care unul din atomi deţine un orbital ocupat de un singur electron.

Scanned with OKEN Scanner

O astfel de specie este foarte activă şi va putea participa la o serie de reacţii şi anume:

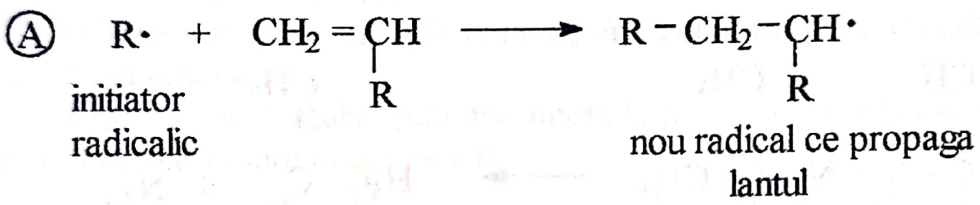
A - adiția la un monomer nesaturat pe care îl activează, transformându-l într-un nou radical;

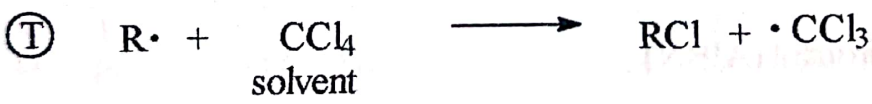
T - transfer către solvent;

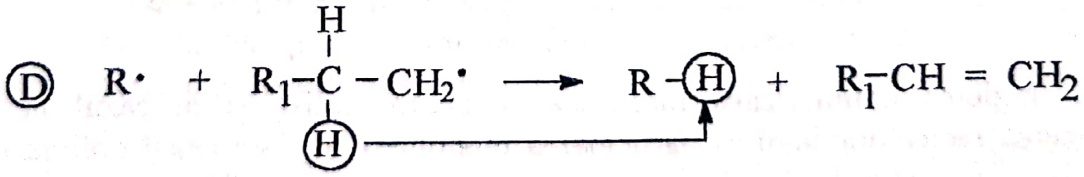
R - recombinare;

D - disproporţionare.

Ultimele două reacţii duc în general la compuşi inactivi şi constituie şi posibilităţi de întrerupere a lanţului.

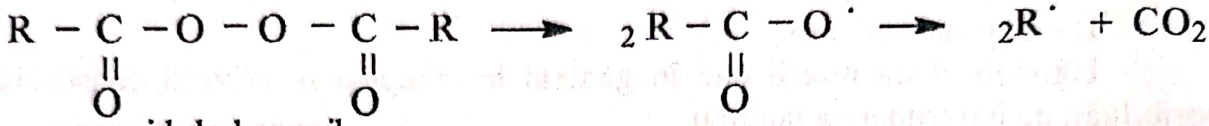






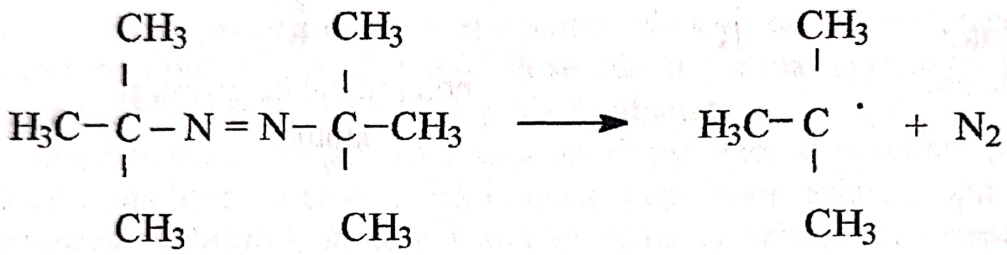
Sursa de radicali liberi este constituită în general din substanţe chimice ce au legături labile de tipul peroxizilor, azo-derivaţilor sau complecşilor metalici.

Exemplu

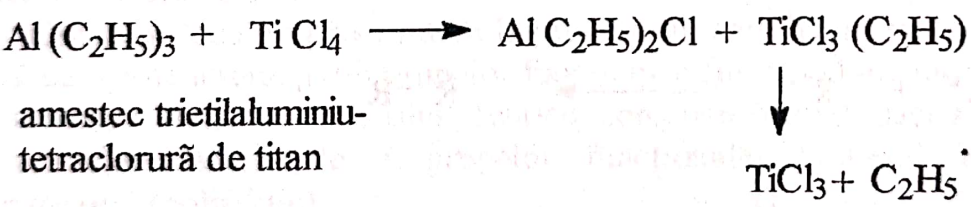


peroxid de benzoil

$R = C_6H_5$



azoizobutironitril (AIBN)



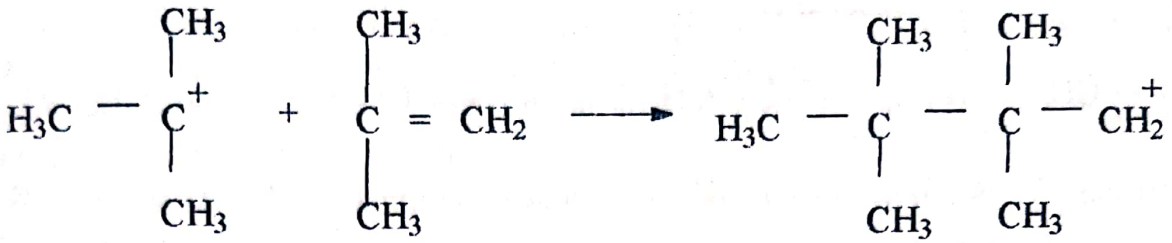
amestec trietilaluminiu-tetraclorură de titan

Inițierea polimerizării radicalice se poate realiza și în cazul în care producerea radicalilor implică participarea monomerilor. Este cazul polimerizării radicalice cu ajutorul complecșilor cu transfer de sarcină la care producerea radicalului se face pe seama monomerului, a unui adaos și a solventului. În genere, după formarea complexului, eliberarea de radicali este facilitată de termo- sau foto-excitare.

Există situații în care inițierea procesului de polimerizare radicalică se face direct, numai pe baza monomerilor. Este vorba despre electropolimerizare (inițierea sub acțiunea curentului electric produs într-o celulă de electroliză), de polimerizare termică, fotopolimerizare, polimerizare indusă radiochimic (radicali cu energie ridicată α, β, γ) sau mecanochimic.

Polimerizarea aditivă poate fi și ionică (anionică sau cationică). În acest caz, atacul asupra monomerului este provocat de o particulă deținătoare de sarcină pozitivă sau negativă.

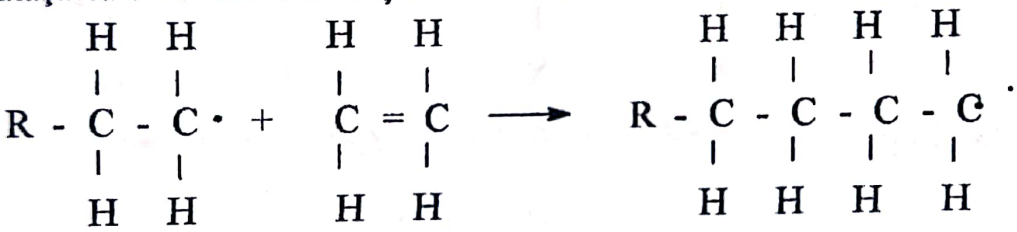
Scanned with OKEN Scanner



Un sistem de iniţiere destul de apropiat celui ionic este cel ionic coordinativ. Sistemele catalitice, iniţial analizate de Ziegler şi Natta, utilizează sisteme complexe rezultate din metale tranziţionale cu derivaţi ai metalelor din grupele I-III ale sistemului periodic.

Poliolefinele şi polidienele obţinute prin acest sistem sunt înalt cristaline şi au o structură ordonată.

Propagarea lanţului polimer implică creşterea, de obicei lineară, prin ataşarea continuă de unităţi monomere.



În etapa de propagare sunt admise o serie de ipoteze simplificatoare şi anume:

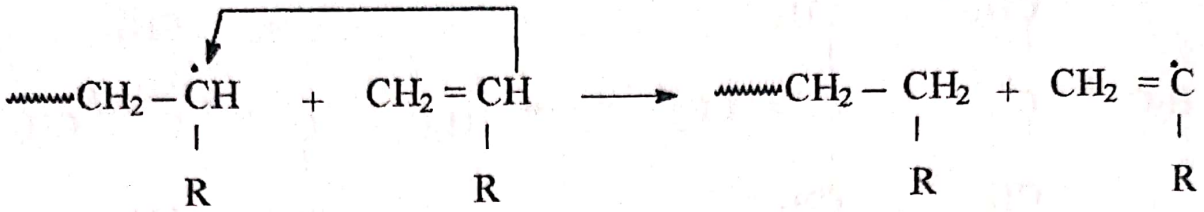
- toate reacţiile sunt ireversibile, neexistând produse secundare;
- se neglijează consumul monomerului în alte reacţii decât cea de propagare. Se consideră că fiecare reacţie de adiţie a unui nou monomer are loc cu aceeaşi viteză de reacţie, indiferent de lungimea lanţului de polimer format (adică, constanta vitezei de reacţie pe fiecare etapă este aceeaşi).
  $K_{\text{viteză reacţie 1}} = K_{r2} = K_{r3} = \ldots = K_{r\,n}$
- viteza polimerizării radicalice va fi egală cu suma vitezelor tuturor etapelor succesive pe întregul proces.

Întreruperea reacţiei de polimerizare radicalică se poate face pe mai multe căi:

(a) *Transferul de lanţ* este conceput ca o transmitere a stării de radical către diferite substanţe prezente în mediul de reacţie. O astfel de substanţă poate fi: inhibitor, solvent, polimer, monomer sau un agent oarecare ca inhibitor de polimerizare, regulator de catenă etc.

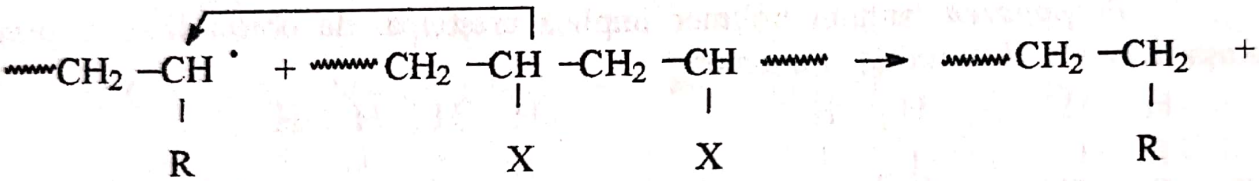
Un exemplu este transferul de lanţ către monomer, specific vitezelor mici de iniţiere şi temperaturilor ridicate.

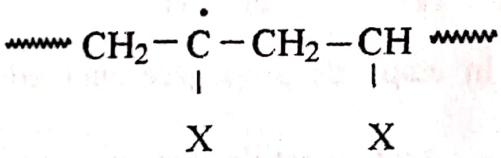
Scanned with OKEN Scanner



Radicalul monomeric nou format poate reiniţia polimerizarea, în cazul excesului sau suplimentării de monomer sau se poate dezactiva prin recombinări de doi radicali.

Transferul de lanţ la polimer este caracteristic gradelor mai mari de conversie. Starea de radical de la lanţul în creştere este transferată pe catena unui polimer inactiv din sistem. Acest transfer se face prioritar pe locurile unde există un atom labil.





Acest macroradical nou format va reiniţia polimerizarea cu o moleculă de monomer, ducând la formarea de structuri ramificate.

(b) *Prin recombinarea a doi macroradicali* pot rezulta structuri reticulate.

Transferul de lanţ către solvent este folosit în scopul reglării masei moleculare. Se folosesc de obicei în acest scop, ca solvenţi, hidrocarburi halogenate cu grad mare de substituţie ca tetraclorura de carbon sau cloroformul.

Mărimea maselor moleculare este guvernată de vitezele relative ale reacţiilor de iniţiere, propagare sau întrerupere. În mod obişnuit, aceste viteze sunt controlate în scopul obţinerii de mase moleculare dorite. Cum deseori întreruperea polimerizării este un proces care nu are loc uniform pentru fiecare moleculă, va rezulta o varietate de lanţuri polimere cu lungimi sau ramificări diferite. Distribuţia maselor moleculare se înscrie pe o curbă gaussiană.

11.2.2. COPOLIMERIZAREA RADICALICĂ.

În cazul în care la polimerizarea înlănţuită participă simultan la doi monomeri diferiţi, procesul poartă denumirea de copolimerizare. Nu orice pereche de monomeri poate fi copolimerizată; există monomeri care nu homopolimerizează

dar, cu un partener adecvat, copolimerizează uşor, şi invers. Există monomeri care pot da doar homopolimeri. În genere, copolimerizările sunt binare (participă 2 monomeri diferiţi), prezenţa celui de-al treilea fiind frecvent util doar pentru ajustarea unor însuşiri ale copolimerului binar.

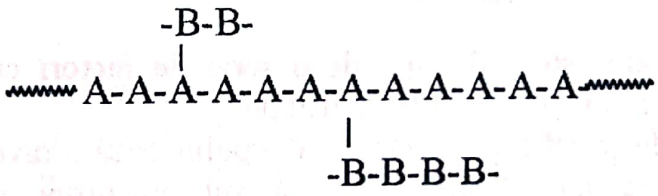
După structura lanţului macromolecular, copolimerii pot fi statistici, alternanţi, bloc şi grefaţi.

~~~A-A-A-A-A - B-B - A - B-B-B-B-B-B- copolimer statistic

~~~ A-B-A-B-A-B~~~ copolimer alternant

~~~ A-A-A-A-A-A - B-B-B-B-B-B - A-A-A-A-A-A~~~

bloccopolimer



copolimer grefat

Diferitele variante de reacţii de copolimerizare, adică modul de legare al monomerilor (A şi B în cazul exemplului de mai sus) depind de rapoartele de reactivitate ale monomerilor sau constantele de copolimerizare.

Exemplu:

$R_1^{\bullet} + M_1 \longrightarrow R_1^{\bullet}$ viteza k_{11} (monomer 1 cu el insusi)

$R_1^{\bullet} + M_2 \longrightarrow R_2^{\bullet}$ viteza k_{12} (monomer 1 cu monomer2)

$R_2^{\bullet} + M_2 \longrightarrow R_2^{\bullet}$ viteza k_{22} (monomer 2 cu monomer2)

$R_2^{\bullet} + M_1 \longrightarrow R_1^{\bullet}$ viteza k_{21} (monomer 2 cu monomer 1)

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \qquad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$$

În cazul în care $r_1 = r_2$ vom avea o copolimerizare ideală; pentru $r_1 > 1$ şi $r_2 < 1$ sau invers, copolimerul va avea o cantitate mai mare din unul din monomeri.

Scanned with OKEN Scanner
~~~

Dacă $r_1.r_2=0$ ori r_1 ori $r_2 = 0$ va fi cazul copolimerizării alternante

Copolimerii bloc se obţin atunci când atât r_1 cât şi r_2 sunt mai mari ca 1.

Cu ajutorul diagramelor de copolimerizare se pot stabili condiţiile experimentale pentru producerea copolimerului dorit.

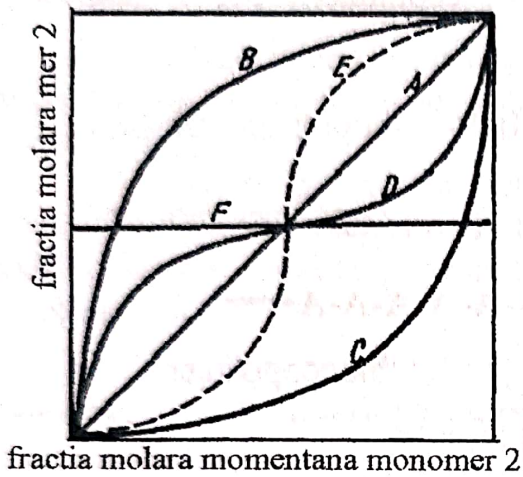


Fig. 11.1. Cele şase tipuri teoretic deosebite ale diagramelor de copolimerizare.
A: $r_1 = r_2 = 1$; $k_{11} = k_{12}$; $k_{22} = k_{21}$

B: $r_1<1$; $r_2>1$ } copolimer îmbogăţit în component mai puţin reactiv
C: $r_1>1$; $r_2<1$ }

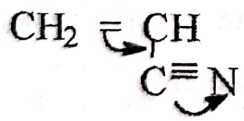
D: tendinţă mai mare de copolimerizare decât de homopolimerizare
E: tendinţă mai mare de homopolimerizare
F: alternanţă regulată a monomerilor în copolimer

Procesul de copolimerizare este influenţat de o serie de factori cum ar putea fi structura monomerilor precum şi condiţiile de reacţie.

Un factor important ce dirijează capacitatea de a copolimeriza a diverşilor monomeri îl reprezintă structura lor. Astfel, prezenţa substituenţilor polari, voluminoşi, donori sau acceptori de electroni prezenţi lângă dubla legătură a monomerilor este extrem de importantă.

Exemple:

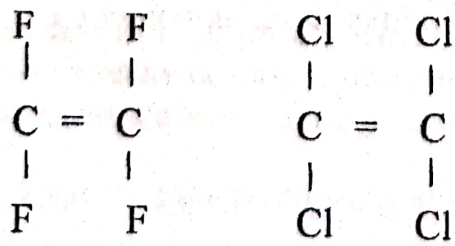
a)



monomer acrilonitril

Electronii π ai dublei legături se conjugă cu cei ai triplei legături CN, creind o polarizare a monomerului.

b)



Tetrafluoretilena homopolimerizează uşor, având substituenţi puţin voluminoşi (F)

Tetracloretilena nu homopolimerizează

c)

$$CH_2 = \underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}}$$

stiren - monomer

Conjugarea electronilor π ai dublei legături cu cei ai nucleului benzenic fac monomerul foarte activ, dar radicalul foarte puțin activ prin stabilizare electronică.

d)

$$CH_2=\underset{\displaystyle OCOCH_3}{\underset{|}{CH}}$$

Acetatul de vinil este un monomer mai puțin activ, în schimb radicalul său este de aproape de 1000 de ori mai activ decât cel al stirenului.

În acest din urmă caz este mai greu de obținut o compoziție alternantă, dar un procent mai mare sau mai mic în copolimer poate induce proprietăți valoroase ca solubilitate, adezivitate etc.

Tipul de mediu, natura solventului, interacțiunile solvent-monomeri au de asemenea influențe marcante asupra rapoartelor de reactivitate în copolimerizare, putând uneori corecta capacitatea de reacție a monomerilor. O influență ceva mai mică o are temperatura și presiunea de reacție.

11.2.3. REACȚII DE POLIMERIZARE ÎN LANȚ.

Alegerea procedeului pentru a efectua o polimerizare în lanț depinde de rezultatul analizei făcute asupra proprietăților chimice ale monomerilor, echipamentul tehnic disponibil precum și calităților ce urmează să le aibă produsul final.

În funcție de aceste criterii polimerizarea în lanț (ca și copolimerizarea) poate fi condusă:

- în sisteme omogene: în bloc (masă) și în soluție;
- în sisteme heterogene: în emulsie, suspensie și precipitantă.

Una din problemele practice dificile ale industriei polimerilor o constituie exotermicitatea reacțiilor de polimerizare odată inițiate. Pentru a păstra un grad mediu de polimerizare acceptabil și a evita reacții explozive sau degradative, regimul termic al instalației trebuie riguros stăpânit.

Scanned with OKEN Scanner

11.2.3.1. Polimerizarea în sisteme omogene.

(a) *Polimerizarea în bloc sau în masă.*

Procedeul constă în încălzirea monomerului şi a iniţiatorului solvit în monomer în vase (autoclave) fără agitare. Durata de reacţie este destul de mare, controlul temperaturii fiind riguros. Pentru a fi evitate supraîncălzirile locale, reactoarele vor fi caracterizate printr-un raport suprafaţă-volum mic, care oferă preluarea mai rapidă a excesului termic. Polimerul este caracterizat de o polidispersitate mare, pentru reducerea căreia se folosesc de multe ori regulatori de masă moleculară (de exemplu, mercaptani). În final, polimerul obţinut prin acest procedeu se prezintă ca o soluţie concentrată în monomer sau ca o topitură (ambele cu vâscozitate ridicată) care la răcire dau blocuri transparente şi compacte. Pentru a se evita incluziunile gazoase, crăpăturile sau fisurile, trebuie ţinut seama şi de importanta contracţie de volum ce însoţeşte polimerizarea (cca 20%). Un exemplu de polimer obţinut prin această metodă este polimetacrilatul de metil (sticla organică sau plexiglasul).

(b) *Polimerizarea omogenă în soluţie.*

Acest procedeu de polimerizare are loc într-un solvent adecvat care are capacitatea de a dizolva monomerul, iniţiatorul şi eventualele adaosuri. În plus, el are rolul de a înlesni agitarea amestecului de reacţie, de a împiedica creşteri bruşte şi locale de temperatură şi vâscozitate.

Prin procesul de polimerizare în soluţie se obţin de obicei polimeri cu masă moleculară mică, de ordinul zecilor de mii, din cauza scăderii vitezei de reacţie odată cu micşorarea concentraţiei monomerului în sistem precum şi datorită facilităţii reacţiilor de transfer de lanţ către solvent.

De tipul de solvent depind o serie de parametri ai reacţiei cum ar fi: temperatura, vâscozitatea sistemului, protecţia polimerului de degradare termică, influenţarea configuraţiei macromoleculare formate. Dacă polimerul format rămâne şi el solvit în mediul de reacţie, materialul poate fi folosit ca atare ca lacuri, adezivi etc. În scopul obţinerii polimerului pur se foloseşte fie distilarea solventului, fie precipitarea polimerului într-un nesolvent.

Procedeul de polimerizare în soluţie omogenă mai oferă avantajul operării continue folosind sisteme de reactoare în cascadă.

Acest tip de polimerizare a fost utilizat şi pentru elucidarea mecanismelor de reacţie în cazul polimerizării dienelor cu iniţiatori solubili de tip Ziegler-Natta.

Există situaţii în care polimerul rezultat nu este solubil în mediul de reacţie apărând ca o nouă fază. Această variantă poartă numele de ***polimerizare precipitantă***. În acest caz, polimerul poate fi separat în final de solvent şi de restul componenţilor prin centrifugare sau filtrare. Acest procedeu de polimerizare poate fi cuprins de asemenea în cea de-a doua categorie.

11.2.3.2. Polimerizarea în sisteme heterogene.

(a) *Polimerizarea în emulsie* constituie metoda de conducere a polimerizării unui monomer dispersat sub formă de picături de $10^{-5}\mu$ într-un mediu lichid. Polimerul se separă final sub forma unui latex care poate fi utilizat ca atare

Scanned with OKEN Scanner

(filme, adezivi, impregnări) sau coagulat cu electroliţi. Pentru stabilizarea dispersării monomerului se folosesc substanţe cu însuşiri semicoloidale de tipul săpunurilor sau agenţi activi de suprafaţă. Uneori, emulgatorii pot fi de natură biologică (lipide, lecitină etc).

Din punct de vedere tehnologic, acest tip de polimerizare oferă multiple avantaje. Procesul poate fi bine controlat pe toate etapele sale: iniţiere, propagare, transfer de lanţ şi întrerupere. Deşi temperatura de desfăşurare este relativ mică (0-80°), reacţia se realizează cu viteză mare şi gradul de polimerizare este ridicat. În marea majoritate a cazurilor, mediul de dispersie este apa, solvent ieftin, ce nu ridică probleme de coroziune sau toxicitate. Procesul se pretează la aparatură cu funcţionare în flux continuu. Una din puţinele deficienţe a acestui procedeu este că nu toţi monomerii pot fi polimerizaţi prin această metodă (propenă, izobutenă) iar polimerul este întotdeauna contaminat cu emulgator sau resturi ale sale.

Monomerul insolubil în mediul de reacţie este dispersat şi stabilizat cu ajutorul emulgatorului, substanţă tensioactivă, în picături de ordin coloidal. Vitezele mari cu care decurge polimerizarea şi relaţia observată dintre suprafaţa particulelor şi conversie sugerează faptul că polimerizarea decurge dominant la interfaţa particulă-polimer.

Pe măsură ce cantitatea de monomer scade în particulă, din picăturile de monomer difuzează noi cantităţi până la epuizarea rezervei.

Figura 11.1. ilustrează schematic cele cinci etape ale polimerizării în soluţie.

Stabilizarea particulelor finale, cu suprafaţă de aproximativ patru ori mai mare este asigurată tot de agentul de emulsionare.

La polimerizarea în emulsie, iniţiatori de polimerizare frecvent folosiţi sunt persulfaţii, peroxizii precum şi sisteme redox.

Dintre monomerii homo- şi copolimerizabili în emulsie, enumerăm etilena, propilena, stirenul, acetatul de vinil, butadiena, izoprenul, cloroprenul, acrilaţii de alchil etc.

(b) *Polimerizarea în suspensie* (perle).

Una din deficienţele acestui procedeu faţă de procedeul polimerizării în emulsie este dimensiunea particulelor de monomer dispersate în mediul de reacţie. În acest procedeu, diametrul particulelor este cuprins între 0,1-3 mm. De asemenea, iniţiatorul procesului de polimerizare în suspensie este solubil în picătura de monomer; în final, fiecare particulă se transformă într-o granulă (perlă), solidă, de polimer.

Deoarece, reacţia de polimerirzare are loc în acest caz în picăturile de monomer, acestea pot fi considerate nişte minireactoare de polimerizare în masă.

Pentru emulsionarea monomerului insolubil nu se mai foloseşte un emulsionant, dispersia fiind asigurată de agitatoare cu turaţie prestabilită.

Pentru ca particulele lipicioase de polimer umflat în monomer, rezultate în stadiile intermediare ale procesului să nu adere între ele, în mediul de lucru se adaugă coloizi de protecţie, polimeri hidrosolubili cum ar fi carboximetil-celuloza, gelatina, amidonul, alcoolul polivinilic, uleiuri siliconice. Concentraţiile acestor

Scanned with OKEN Scanner

stabilizatori de suspensie nu sunt mari şi au avantajul că nu influenţează practic mecanismul polimerizării.

Controlul temperaturii este uşor de realizat, mediul de dispersie - apa - fiind un excelent schimbător de căldură. Dimensiunile perlelor sunt suficient de mari pentru a putea fi uşor separate prin filtrare sau centrifugare şi suficient de mici pentru a elimina pericolul supraîncălzirilor locale.

Polimerizarea în suspensie este utilizată pentru obţinerea perlelor de polistiren sau a copolimerilor stiren-divinil benzen, acrilonitril-divinil benzen sau acrilat de etil-divinil benzen.

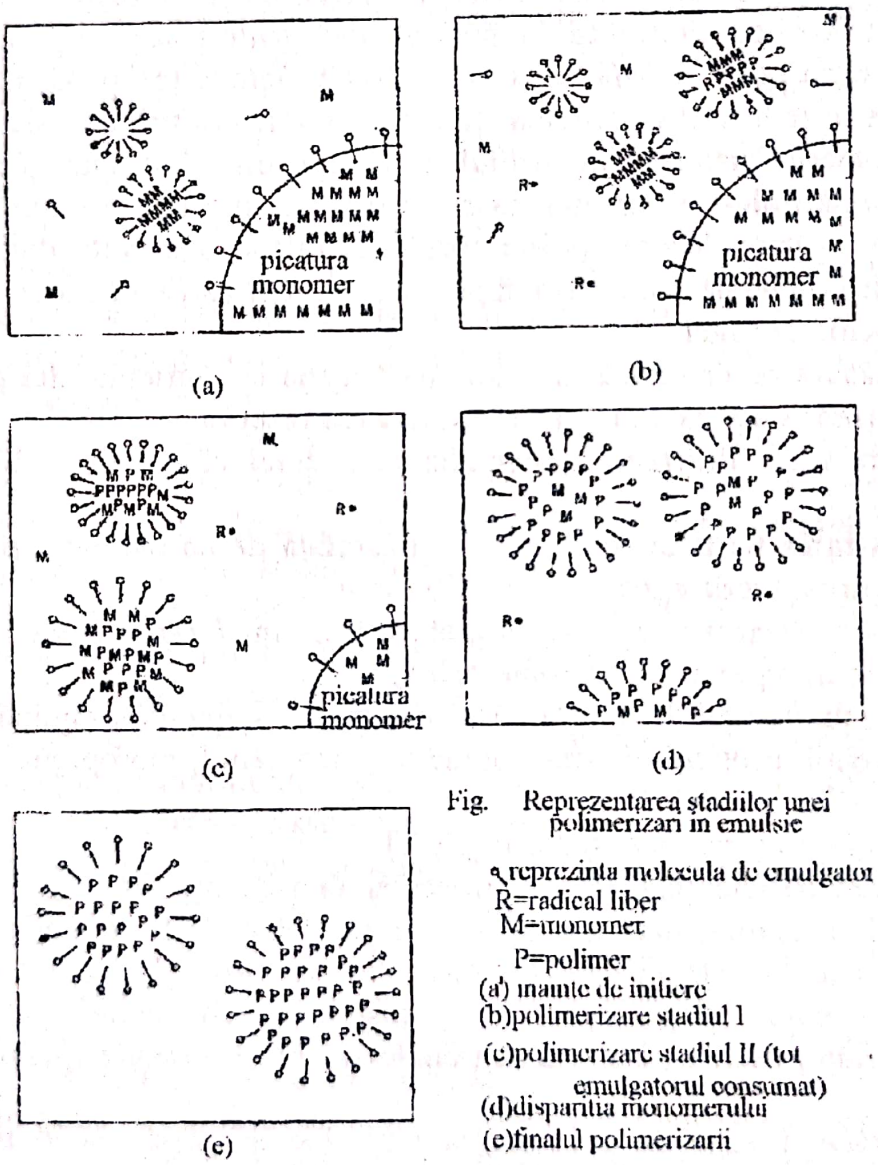


Fig. Reprezentarea stadiilor unei polimerizări în emulsie

reprezinta molecula de emulgator
R=radical liber
M=monomer
P=polimer
(a) inainte de initiere
(b) polimerizare stadiul I
(c) polimerizare stadiul II (tot emulgatorul consumat)
(d) disparitia monomerului
(e) finalul polimerizarii

(c) *Polimerizarea în fază solidă.*

Procedeul este important pentru obţinerea polimerilor regulaţi structural sau stereospecifici, atunci când moleculele de monomer sunt ordonate cristalin. În principal, aceşti monomeri nu pot polimeriza în topitură sau fază gazoasă. De multe ori, astfel de monomeri pot conţine cicluri tensionale.

Scanned with OKEN Scanner

La iniţierea reacţiei în acest procedeu se folosesc radiaţii bogate în energie (raze β, γ sau X) care, datorită puterii mari de penetrare, au posibilitatea declanşării uniforme a polimerizării în toată masa cristalului.

11.3. POLIMERIZAREA CONDENSATIVĂ (POLICONDENSAREA)

Polimerizarea condensativă (policondensarea) este un proces de sinteză treptiformă a unor compuşi macromoleculari pe seama unor monomeri bi- sau polifuncţionali. Fiecare treaptă de reacţie este însoţită de dispariţia a două grupe funcţionale şi de eliminarea unui produs cu moleculă mică:

$$A{-}R{-}A + B{-}R_1{-}B \rightleftharpoons A{-}R{-}R_1{-}B + \underset{\substack{\text{compus mic}\\ \text{molecular}\\ (H_2O,\ HCl, N_2)}}{AB}$$

în care:

A = OH, NH_2, Cl etc.
B = COOH, H etc.

11.3.1. TIPURI DE REACŢII DE POLICONDENSARE.

Reacţii de polimerizare condensativă se pot produce şi fără eliminare de compus cu moleculă mică, atunci reacţia este denumită de ***poliadiţie*** (sinteza poliuretanilor).

$$\underset{\text{diizocianat}}{nO{=}C{=}N{-}R{-}N{=}C{=}O} + \underset{\text{diglicol}}{nHO{-}R_1{-}OH} \rightarrow$$

$$\rightarrow \sim\!\sim\!\sim\left[O{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}NH{-}R{-}NH{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}OR_1{-}O\right]_n\sim\!\sim\!\sim$$

Grupările funcţionale ale fiecărui monomer pot fi identice sau diferite, pot interacţiona între elesau pot fi nereactive una în raport cu cealaltă. Dacă un monomer are două grupe funcţionale diferite (aminoacizii), polimerul poate rezulta prin transformarea unui singur monomer (*homopolicondensare*).

$$nH_2N{-}R{-}COOH \rightleftharpoons -\left[NH{-}R{-}CO\right]_n + nH_2O$$

Dacă compusul macromolecular rezultă din doi monomeri, fiecare din ei având grupe funcţionale identice, procesul se va denumi heteropolicondensare.

$$n\,HO-R-OH + n\,HOOC-R_1-COOH \rightleftharpoons \left[O-R-O-CO-R_1-CO\right]_n + H_2O$$

Dacă la reacţie iau parte mai mulţi monomeri, procesul poartă numele de copolicondensare.

$$n\,H_2N-R-COOH + n\,H_2N-R_1-COOH + n\,H_2N-R_2-COOH \rightleftharpoons \left[HN-R-CO-NH-R_1-CO-NH-R_2-CO\right]_n + 3\,nH_2O$$

Una din caracteristicile reacţiei de policondensare este faptul că reprezintă o reacţie de echilibru, la care procesul se opreşte atunci când concentraţiile produşilor de reacţie ajung egale cu concentraţiile monomerilor. Este deci important, pentru ca reacţia să nu se oprească la faza de dimer sau trimer, ca echilibrul să fie deplasat spre formarea polimerului. Practic, acest lucru se poate realiza prin îndepărtarea cât mai completă a produsului cu moleculă mică din reacţie.

$$n\,HO-R_1-OH + n\,ClOC-R_2-COCl \rightleftharpoons \left[O-R_1-O-CO-R_2-CO\right]_n + n\,HCl$$

Acidul clorhidric, ca derivat cu moleculă mică poate fi uşor îndepărtat din mediul de reacţie prin antrenarea cu un curent de gaz inert sau prin aplicarea unei presiuni scăzute (vid)(dacă volatilitatea monomerilor permite acest lucru). Deoarece, odată cu creşterea masei moleculare, vâscozitatea sistemului creşte, eficienţa eliminării compusului cu moleculă mică scade; de aceea, din reacţiile de policondensare produsele rezultate au un grad de polimerizare relativ mic în raport cu reacţia de polimerizare înlănţuită.

În cazul monomerilor bifuncţionali la care există interacţiune între grupele funcţionale, reacţia de policondensare va fi determinată de competiţia între viteza condensării intermoleculare şi cea a condensării intramoleculare (ciclizare).

Scanned with OKEN Scanner

$$2\,H_2N-R_1-COOH \longrightarrow 2\,H_2N-R_1-CONH-R_1-COOH + H_2O$$

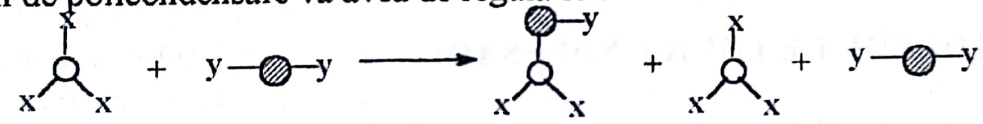
sau

Dacă R_1 constă într-un lanţ hidrocarbonat mai lung, va fi preferată condensarea intermolecualră, în schimb, dacă lanţul favorizează formarea unui ciclu stabil (netensionat) de 5 sau 6 membri, va fi preferată ciclizarea.

O scădere a temperaturii şi o creştere a concentraţiei va facilita de asemenea policondensarea în raport cu ciclizarea.

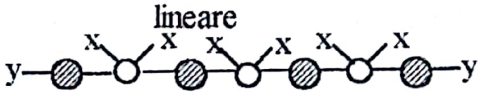
Deoarece fiecare treaptă a reacţiei de policondensare duce la formarea unui macrodimer, una din metodele experimentale de urmărire a conversiei, respectiv a masei moleculare va fi analiza grupelor finale la polimerul format.

În cazul în care funcţionalitatea unui monomer este mai mare de 2, produsul de policondensare va avea de regulă structură tridimensională de reţea.



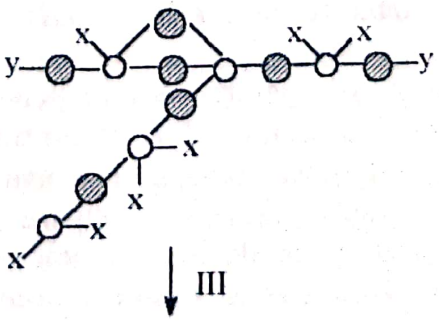
I

formarea initial a structurii lineare



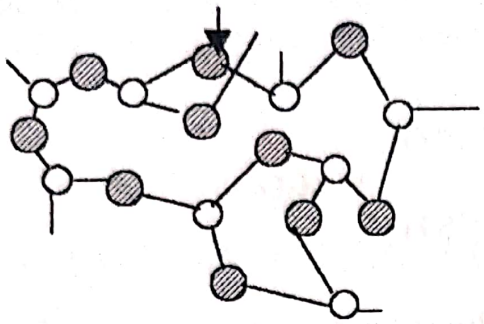
II

aparitia puntilor intercatenare



III

formarea retelei tridimensionale



Practic, policondensarea tridimensională poate fi caracterizată de 3 etape care se succed oarecum.

Prima etapă constă în formarea de lanţuri lineare, polimerul rămânând solubil şi fuzibil. În cea de-a doua etapă, apar legături intercatenare ale porţiunilor lineare (care beneficiază de grupe funcţionale necuplate) fapt ce duce la o pierdere a solubilităţii dar nu şi a elasticităţii. La începutul acestei etape, polimerul poate fi asemănat cu un gel. În fine, continuarea formării de legături intercatenare duce la formarea unui polimer total insolubil şi infuzibil.

11.3.2. PROCEDE DE POLICONDENSARE.

Ca şi la polimerizarea în lanţ, procedeele de efectuare a reacţiilor de policondensare se pot desfăşura în sisteme omogene sau heterogene. În primul caz, amestecul de monomeri şi polimerul format, coexistă în limitele aceleiaşi faze; în cel de-al doilea, reacţia se desfăşoară la limita de separare a două sau mai multe faze.

11.3.2.1. Polimerizarea în sistem omogen cuprinde două tipuri de procedee: policondensarea în topitură şi policondensarea în soluţie.

(a) *Policondensarea în topitură* are cea mai mare răspândire practică, fiind folosită industrial la obţinerea poliamidelor, poliesterilor, policarbonaţilor sau poliuretanilor.

Una din condiţiile esenţiale pentru realizarea policondensării prin acest procedeu este stabilitatea termică ridicată, atât a monomerilor cât şi a polimerului rezultat.

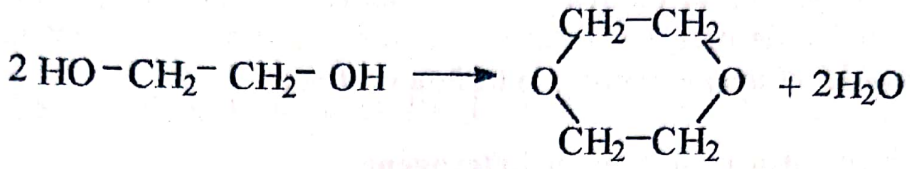
Temperaturile de operare sunt în general cu 15-20° mai ridicate decât punctele de fuziune ale polimerilor. Raportul monomerilor se menţine strict stoechiometric, iar utilizarea unei "perne" sau curent de gaz inert în instalaţie reduce pericolul reacţiilor secundare de oxidare.

Din cauza condiţiilor de reacţie, atât monomerii cât şi macromoleculele rezultate se află în stare activă, având o pronunţată tendinţă de destrucţie sau schimb intermolecular.

Uneori, din cauza unor reacţii secundare ce implică monomerii, condiţia de stoechiometrie nu mai poate fi îndeplinită. De exemplu, la obţinerea polietilen-

Scanned with OKEN Scanner

tereftalatului din dimetil-tereftalat și etilenglicol, acesta din urmă poate fi consumat de o reacție secundară de deshidratare intermoleculară.



dioxan

Uneori, aceste reacții secundare sunt favorizate chiar de catalizatorii de polimerizare.

Stoechiometria grupelor funcționale la monomeri este deosebit de importantă, excesul unuia dintre reactanți putând bloca creșterea lanțului macromolecular. În afară de dezechilibrele provocate de reacțiile secundare, raportul monomerilor se poate schimba din cauza antrenării unuia dintre componenți de către gazul inert.

Temperatura și durata procesului de policondensare în topitură nu trebuie să fie prea ridicate, pentru a nu fi intensificate procesele de degradare ce conduc la scăderea masei moleculare.

Catalizatorii folosiți în reacțiile de policondensare în topitură depind de tipul reacției și de modalitatea de dirijare a procesului.

Îndepărtarea cât mai intensă a produsului cu moleculă mică se face printr-o vacuumare finală sau continuă pe tot intervalul.

(b) *Policondensarea în soluție*.

Se referă la procesele în care monomerii și produsul de reacție final alcătuiesc o singură fază în stare dizolvată.

Există mai multe variante ale acestui procedeu care îi lărgesc domeniul de aplicabilitate:

- monomerii și polimerul sunt solubili în mediul de reacție (aici masa moleculară este cea mai mare);
- monomerii sunt total solubili, în schimb polimerul precipită din soluție;
- monomerii sunt parțial solubili, dar polimerul este total solubil.

Dintre avantajele realizării policondensării în soluție se pot enumera:

- prezența solventului (mai ales când se utilizează solvenți cu punct de fierbere scăzut); conferă desfășurării reacției condiții mult mai blânde, evitându-se degradările;
- solventul poate înlesni transferul de căldură și poate elimina produsul cu moleculă mică din reacție, fie ca atare, fie prin adaosuri ce sunt solubile în mediu și captează produsul secundar ca material insolubil.

De exemplu, în reacțiile de policondensare, în care produsul saecundar este acidul clorhidric (dioli + dicloruri acide), în soluție se adaugă mici cantități de trietilamină sau piridină. Clorhidrații formați sunt insolubili în mediul organic și pot fi îndepărtați.

Scanned with OKEN Scanner

Soluţia polimerului obţinut poate fi utilizată ca atare sau polimerul poate fi separat din soluţia concentrată prin precipitare într-un nesolvent. O metodă originală de separare a polimerului aflat într-un solvent cu punct de fierbere sub 100° este cunoscută sub denumirea de "desolventare". Soluţia de polimer este fin dispersată în apă, la fierbere, solventul se evaporă şi poate fi recuperat iar pelicula de polimeri insolubili în apă se poate îndepărta continuu.

11.3.2.2. **Policondensarea în sisteme heterogene.**

Procedeele de realizarea policondensării în sistem heterogen se referă la procesele ce decurg cu precipitarea polimerului la limita de separare dintre 2 lichide nemiscibile. Policondensarea interfacială deţine primul loc prin simplitatea metodei, blândeţea condiţiilor de reacţie, randament şi masă moleculară a polimerului ridicate.

Într-o policondensare interfazică, doi monomeri ce au o capacitate de reacţie ridicată se dizolvă în două lichide nemiscibile, un solvent organic şi apă.

Reacţia are loc obişnuit în apropierea limitei de separare a celor două lichide. Polimerul hidrofob format va trece în faza organică iar produsul secundar de reacţie rămâne fixat în faza apoasă.

Un exemplu tipic este sinteza poliamidelor din diamine şi dicloruri ale acizilor dicarboxilici.

$$n\ Cl{-}OC{-}R{-}COCl + n\ H_2N{-}R_1{-}NH_2 \longrightarrow -\left[OC{-}R{-}CO{-}NH{-}R_1{-}NH\right]_n - + n\ HCl$$

solvit in faza organica — solvit in apa — captat de acceptor de acid prezent in apos

Dintre factorii ce influenţează procesul de policondensare interfazică se pot enumera:

- masa moleculară a polimerului nu este influenţată de excesul unuia dintre reactanţi;
- monomerul solvit în faza organică trebuie să fie suficient de stabil hidrolitic pentru a nu suferi degradări înaintea intrării în reacţie;
- acceptorii de acid sunt de obicei aceeaşi folosiţi pentru policondensarea în soluţie;
- temperatura trebuie păstrată în limitele cerinţelor creşterii randamentului şi masei moleculare şi limitarea proceselor de hidroliză ale monomerului mai activ;
- adaosul de agenţi activi de suprafaţă poate creşte randamentul reacţiei prin creşterea suprafeţei de dispersie a fazei organice în cea apoasă;

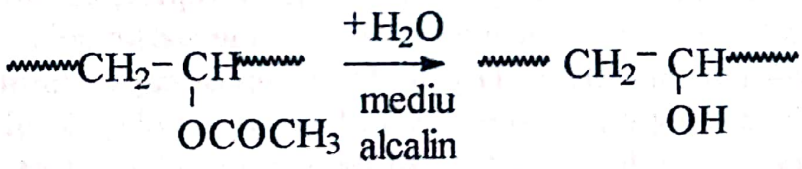
Scanned with OKEN Scanner

• o deosebită importanţă în succesul procedeului de policondensare interfazică are puritatea monomerilor, a solventului organic şi asigurarea unor viteze de agitare foarte mari.

11.4. TRANSFORMĂRI POLIMER - ANALOGE

În domeniul obţinerii de materiale polimerice există situaţii speciale în care, fie monomerul este necunoscut sau instabil, fie nu polimerizează. În această situaţie calea aleasă este de modificare a unor polimeri posesori de grupe reactive cu ajutorul reacţiilor clasice din chimia organică. Acest tip de sinteză se bazează pe reacţii ale grupelor laterale reactive, situate pe catena principală a unui polimer. Ele sunt însoţite de schimbarea compoziţiei chimice a polimerului, fără modificarea obligatorie a gradului de polimerizare şi poartă numele de ***transformări polimer-analoge***.

Un exemplu tipc este obţinerea alcoolului polivinilic prin hidroliza poliacetatului de vinil.



O altă reacţie foarte cunoscută de transformare chimică a polimerilor este ***vulcanizarea cauciucului***. Aceasta constă în formarea unor legături spaţiale între lanţurile cauciucului, prin punţi de atomi de sulf. În funcţie de cantitatea de sulf adăugată, se poate obţine un cauciuc moale, elastic sau un cauciuc tare, dur ca ebonita.

O caracteristică a transformărilor polimer-analoge este faptul că gradul de transformare a grupelor laterale nu este niciodată complet; de aceea, în noul polimer vor coexista, în anumite proporţii vechile şi noile tipuri de grupe laterale.

Scanned with OKEN Scanner

11.5. ADITIVAREA POLIMERILOR

De cele mai multe ori, caracteristicile teoretic dorite pentru un polimer nu pot fi realizate prin simpla sa sinteză, deşi multe dintre proprietăţi sunt legate şi controlate de structura sa chimică. De multe ori, proprietăţile fizice, chimice sau mecanice ale unui polimer trebuie influenţate într-o măsură mai mare sau mai mică prin introducerea unor substanţe străine care au rolul de a ajuta materialul polimer să se preteze la prelucrări speciale, să-şi îmbunătăţească proprietăţile intrinseci sau să-şi însuşească altele noi.

Aceste substanţe adăugate ulterior sintezei materialului polimer poartă denumirea de ***aditivi***. Ei au rolul de a îmbunătăţi proprietăţile mecanice ale polimerilor (ca rezistenţa la rupere sau compresie, a deformării şi rezistenţa la abraziune), flexibilitatea, rezistenţa la influenţa mediilor nocive (oxidant, acid, bazic) sau de a le conferi noi proprietăţi tinctoriale sau de rezistenţă la flacără.

11.5.1. FILLERI. (MATERIALE DE UMPLUTURĂ)

Materialele de umplutură sunt acele materiale ieftine, care, adăugate la polimeri au drept rezultat îmbunătăţirea rezistenţei la rupere, compresie, abraziune, uneori a stabilităţii termice. În general, dimensiunile particulelor materialelor de umplutură variază într-un interval larg de la 10 nm la câţiva milimetri. Cele mai folosite materiale de umplutură sunt: nisipul, sticla, argila, talcul, carbonatul de calciu. Toate aceste umpluturi reduc substanţial preţul de cost al materialului polimer.

O interesantă utilizare a materialelor de umplutură este pentru ranforsarea materialelor plastice cu granule sau fibre, cu scopul obţinerii unui nou material, numit ***material compozit***. Proprietăţile materialului compozit sunt superioare atât matricei sale polimerice cât şi fibrelor şi granulelor de ranfort, luate separat. Astăzi, materialele compozite cu matrice polimerică sunt extrem de numeroase şi au aplicaţii foarte diverse, de la aeronave la domeniul medical. Din acest motiv, le acordăm atenţia cuvenită, în continuare.

După compoziţia lor chimică, fillerii sunt materiale organice şi anorganice. Fillerii anorganici sunt reprezentaţi de silicaţi, oxizi, carbonaţi, sulfaţi, hidroxizi de magneziu, aluminiu, carbon sau metale. Cei organici sunt materiale ligninice sau celulozice (făină de lemn), proteine (keratina, făina de soia sau de castane) şi chiar fibre sintetice (nylonul, fibrele acrilice, poliesterii).

11.5.2. PLASTIFIANŢI

Sunt acele adaosuri care influenţează flexibilitatea, ductilitatea sau tenacitatea unui polimer. În principal, un plastifiant are rolul de a reduce duritatea sau rigiditatea unui polimer şi în consecinţă de a-i modifica rezistenţa la tracţiune.

Scanned with OKEN Scanner

Plastifianţii pot fi lichide cu punct de fierbere înalt sau solide cu temperatură de topire joasă dar esenţialmente substanţe cu o presiune de vapori (volatilitate) redusă.

Pentru atingerea cerinţelor impuse, cuantumul de plastifiant variază funcţie de substrat de la 10-20% până la 35%.

Plastifianţii pot fi de tip solubil, miscibil total cu polimerul, tip parţial miscibil sau plastifianţi polimeri.

Moleculele de plastifiant ocupă poziţii între lanţurile lungi de polimer, crescând distanţa intercatenară şi reducând legăturile intermoleculare. În cazul plastifianţilor dizolvanţi, moleculele acestora sunt dispersate total în sistemul polimer, creind o fază continuă; fiecare moleculă având un rol local.

Tipul de plastifiant cu miscibilitate parţială combină acest efect local, al părţii solubile pentru polimer cu zone de aglomerări moleculare insolubile care joacă rol de spaţiator între catenele macromoleculare.

Plastifianţii macromoleculari formează zone mai întinse de separare a lanţurilor polimerului aditivat.

Proprietăţile ce sunt modificate prin introducerea plastifianţilor la polimerul în stare pură sunt următoarele:

- vâscozitatea ;
- temperaturile de curgere şi înmuiere;
- rezistenţă la tracţiune;
- flexibilitatea.

Pentru a îmbunătăţi prelucrabilitatea unor polimeri termoplastici este necesar să fie modificată vâscozitatea amestecului format şi în plus să se mărească distanţa dintre centrele active ale formelor de legături secundare între lanţuri. Trebuie de ţinut seama însă de faptul că o scădere prea mare a vâscozităţii face ca proprietăţile polimerului să fie sensibile la variaţiile de temperatură. În această direcţie se recomandă fie folosirea plastifianţilor cu masă moleculară mică şi eficacitate de plastifiere mare, fie utilizarea plastifianţilor polimeri care prezintă o variaţie mică a vâscozităţii cu temperatura.

Introducerea plastifianţilor în masa polimerului are ca efect şi scăderea temperaturilor de înmuiere şi de casanţă. De asemenea, există efecte asupra rezistenţei la tracţiune şi a deformaţiei elastice. De exemplu, policlorura de vinil prezintă o descreştere lineară a rezistenţei la tracţiune funcţie de creşterea cantităţii de plastifiant şi natura chimică a acestuia.

Elasticitatea polimerului plastifiat depinde nu numai de plastifiantul adăugat ci şi de volumul şi polaritatea grupelor substituente existente pe catena polimeră. Eficienţa aceluiaşi plastifiant va fi mai mare la policlorura de vinil în raport cu acetatul de celuloză (gruparea -Cl este mai mică în volum şi mai puţin polară decât gruparea $-COOCH_3$).

Flexibilitatea polimerilor poate fi mult îmbunătăţită prin adăugarea plastifianţilor, chiar fără a fi influenţată rezistenţa la tracţiune. Efectul asupra flexibilităţii este accentuat de existenţa centrelor active pe catena polimerului şi de

Scanned with OKEN Scanner

polaritatea moleculei de plastifiant. De exemplu, acetatul de celuloză este flexiblizat mai intens de plastifianţi esterici cu grupe alchilice mai voluminoase.

Aprecierea flexibilităţii unui polimer plastifiat se poate face prin urmărirea creşterii flexibilităţii în funcţie de temperatură, concentraţie de plastifiant adăugat sau compoziţie chimică a acestuia sau prin determinarea minimului termic la care materialul aditivat se îndoaie fără rupere.

Pentru ca un plastifiant să fie eficient, el trebuie să îndeplinească unele condiţii: să fie compatibil cu polimerul ce urmează a fi aditivat, să aibă volatilitate redusă, să aibă o viteză de migraţie redusă între două compoziţii, să fie rezistent la extracţii cu solvent, să fie stabil la lumină, căldură şi flacără. Evident, toate aceste calităţi nu pot fi impuse unui singur plastifiant, motiv pentru care operaţia de plastifiere trebuie corelată cu suportul polimer şi cu scopul pentru care este aplicată.

Prin ***compatibilitate*** se înţelege cantitatea maximă de plastifiant ce se poate adăuga unui polimer fără a produce faze de separare. Un element de bază pentru o bună compatibilitate plastifiant-polimer este posibilitatea plastifiantului de a se alătura grupelor de pe catena polimerului, pe baza unei afinităţi chimice.

Aşa cum s-a mai menţionat, polimerii polari vor fi de obicei compatibili în proporţii mari cu plastifianţii ce conţin molecule polare.

Dibutilftalatul, unul dintre cei mai cunoscuţi plastifianţi, este compatibil cu nitratul de celuloză, polistirenul, policlorura de vinil sau copolimerii săi, dar nu este compatibil cu polietilena.

Volatilitatea unui plastifiant trebuie luată în consideraţie, în special la compuşii cu moleculă mică şi mai ales atunci când materialul este destinat prelucrării la temperaturi mai înalte. De exmplu, adaosurile de plastifiant în răşinile ce alcătuiesc stratificatele placate cu folie de cupru (pentru circuitele integrate) nu trebuie să aibă o voltilitate ridicată la temperaturi crescute, deoarece pot favoriza desprinderi locale ale foliei.

Atunci când două compoziţii polimere sunt puse în contact direct, pot avea loc ***migraţii*** (deplasări) ale plastifiantului dintr-o fază în alta, în funcţie de viteza de difuziune la nivelul de separare dintre suprafeţe. Un exemplu practic este migraţia plastifiantului din lacurile de nitrat de celuloză în plăcile de policlorură de vinil pe care sunt aplicate.

În cazuri speciale în care polimerul plastifiat vine în contact cu solvenţi este necesar ca plastifiantul să aibă un coeficient mic de difuzie în solvenţi de tip ulei sau apă.

Un bun plastifiant trebuie să fie stabil la lumină şi căldură şi să aibă minimă toxicitate, în special în cazul în care materialul plastifiant vine în contact cu organismul uman (ambalaje de alimente, lenjerie).

Este de multe ori de dorit ca introducerea unui plastifiant să nu deterioreze rezistenţa la flacără a polimerului aditivat. De exemplu, policlorura de vinil, polimer destul de rezistent la flacără datorită conţinutului mare de grupe Cl pe catenă, îşi înrăutăţeşte coeficientul de inflamabilitate prin plastifiere cu dioctilftalat, plastifiant inflamabil. Un adaos de tricrezilfosfat şi oxizi metalici

Scanned with OKEN Scanner

(Sb_2O_3) sau de polimeri cu fosfor şi clor înlătură această deficienţă, contribuind totodată la plastifierea materialului.

11.5.3. STABILIZATORI

Una din preocupările specialiştilor din domeniul prelucării polimerilor este păstrarea cât mai mult timp a proprietăţilor materialelor plastice cât şi înlăturarea apariţiei unor deficienţe pe parcursul utilizării lor în practică.

Îmbunătăţirea stabilităţii produselor polimerice se poate face încă din etapa de sinteză, prin eliminarea cât mai completă a substanţelor ce pot genera radicali liberi. De asemenea, din amestecurile de reacţie, trebuie eliminaţi în final toţi produşii ce pot induce transformări structurale ale polimerului cum ar fi compuşi volatili, urme de solvenţi sau agenţi de transfer de lanţ. În cazul prelucrării la cald a maselor de polimer trebuie evitat pe cât posibil contactul cu oxigenul. Adesea, deteriorarea prin oxidare este accelerată sau chiar iniţiată de expunerea materialului polimer la iradieri diverse (ultraviolete sau radiaţii de energie înaltă β sau γ).

Aditivii ce au rolul de a contracara aceste procese oxidative poartă denumirea de stabilizatori. Ei vor avea rolul de a:

- dezactiva radicalii liberi formaţi în etapa de iniţiere;
- absorbi radiaţiile ultraviolete, suprimând astfel formarea de radicali inoportuni sau centre de posibile reticulări;
- dezactiva grupările peroxidice apărute accidental în structura principală sau laterală a lanţului polimer şi care pot duce la scindări sau reticulări;
- captarea ionilor metalici (ce pot apărea în polimerizările iniţiate ionic) prin formare de chelaţi.

Aceşti agenţi de stabilizare mai poartă denumirea de inhibitori sau de substanţe autooxidante. De multe ori se utilizează mai eficient doi sau mai mulţi stabilizatori. De multe ori, selecţia stabilizatorilor trebuie făcută riguros pentru a nu deteriora alte calităţi ale materialului. Astfel, negrul de fum, bun stabilizator pentru polietilenă, nu poate fi utilizat decât pentru materiale de culoare închisă şi opace.

De asemenea, utilizarea stabilizatorilor este limitată de combatibilitate, volatilitate şi toxicitate

11.5.4. COLORANŢI.

Coloranţii sunt aditivi care, introduşi în materialul polimer îi imprimă culoarea dorită. În funcţie de solubilitate, aditivul colorant poate fi de tip vopsea sau pigment. În primul caz, molecula de colorant se solvă în polimer, iar cel de-al doilea funcţionează asemănător unui material de umplutură, constituind o fază separată. În cazul polimerilor transparenţi este indicat ca indicele de refracţie al pigmentului să fie apropiat de cel al polimerului.

Coloranţii solubili formează de cele mai multe ori o legătură chimică cu substratul ce urmează a fi vopsit (fibre, hârtie sau piele) sau se asociază intim cu el

Scanned with OKEN Scanner

în procese fizice. Marea majoritate a coloranţilor sunt solubuli în apă sau pot fi solubilizaţi prin mici artificii chimice. De asemenea, se folosesc în unele cazuri şi serii de substanţe adjuvante vopsirii care facilitează procesul de colorare. Aceste adaosuri se folosesc pentru pregătirea materialului înainte de vopsire şi sunt agenţii de udare şi penetrare sau sunt agenţi de politratament care ajută la oxidarea, reducerea sau buna dispersie a colorantului în material.

După structura lor chimică sau după modul de aplicare, coloranţii se pot clasifica în coloranţi acizi, bazici, direcţi, disperşi, azoici insolubili, coloranţi de cadă cu sulf, coloranţi reactivi pentru fibre etc.

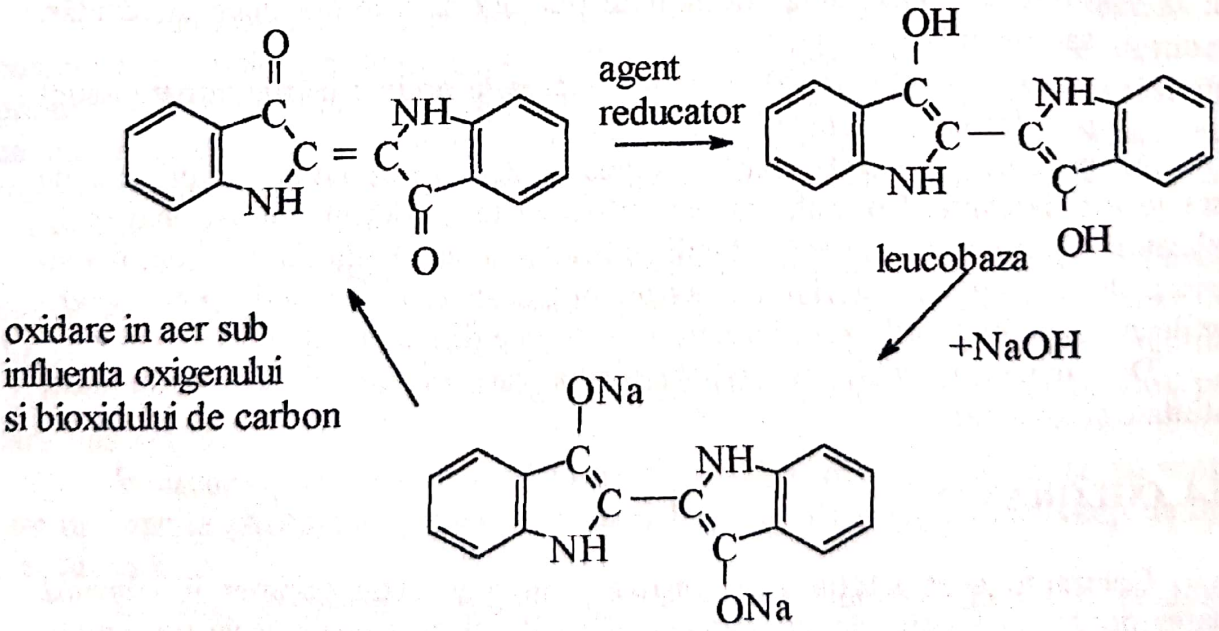
Coloranţii acizi se aplică în soluţii apoase neutre sau cu pH acid, cei bazici sunt de obicei săruri ce conţin un cation organic sau anion nemetalic, precum Cl^-. De exemplu, fibra acrilică poate fi colorată cu coloranţi acizi sau bazici dacă este tratată anterior cu o sare cuproasă ce activează legăturile CN din fibră.

Coloranţii direcţi, numiţi şi substantivi, nu folosesc mordanţi (săruri de Al, Cr, alauni în amestec cu acid tartric şi oxalic); în schimb, cei disperşi se folosesc în combinaţie cu agenţi de dispersie.

Coloranţii cu sulf au mare afinitate pentru celuloză dar numai după ce aceasta a suferit un tratament alcalino-reducător cu sulfură de sodiu.

Coloranţii reactivi pentru fibre sunt coloranţi anionici, solubili în apă care reacţionează cu grupele OH din celuloză, devenind legaţi covalent.

Un exemplu de tratament cu un colorant de cadă insolubil de tip indigo este dat în cele ce urmează:



leucobaza sodata solubila
ce patrunde usor in fibra

Unii coloranţi folosesc drept "purtător" spre interiorul fibrelor gelurile hidroxizilor alcalino-teroşi ($Al(OH)_3$ sau $Mg(OH)_2$).

Scanned with OKEN Scanner

În cazul poliolefinelor, colorarea obişnuită este posibilă numai după o prealabilă activare a centrelor receptoare de colorant printr-un tratament chimic. De exemplu, fibra de polipropilenă se vopseşte cu coloranţi de cadă dacă suferă o grefare chimică sub 0,8% cu grupe fosforice.

11.5.5 AGENȚI IGNIFUGANȚI (AGENȚI ANTIFLAMĂ SAU ANTIPIRENE)

Marea majoritate a materialelor polimere au deloc neglijabila proprietate de a fi inflamabile. Firele sintetice, materialele izolante în construcţii, tapiseria autovehicuelor şi avioanelor, parte din mobilierul birourilor şi magazinelor prezintă iminentul pericol al declanşării şi propagării incendiilor datorită inflamabilităţii lor.

Este lesne de înţeles că această deficienţă a impus o barieră comercială şi chiar legislativă în utilizarea materialelor polimere în cele mai multe ţări.

Pentru a conferi rezistenţă la flacără materialului polimer se utilizează în principal două metode:aditivarea cu substanţe organice, minerale sau polimerice ce au rezistenţă majoră la flacără sau sinteza unor noi materiale polimere care prin structura lor şi prin compoziţia chimică să devină rezistente la flacără.

Din prima grupă fac parte substanţe ce intervin în diferite etape ale arderii. Ele pot ecrana zona de contact cu flacăra prin straturi de gaze neinflamabile (acid clorhidric sau bromhidric) sau de depozite greu fuzibile. Alteori, adaosurile ignifuge acţionează asupra substratului polimer, micşorându-i viteza de piroliză sau influenţând reacţiile în lanţ ce au loc în etapa de ardere.

Aditivii antiflamă, fie că sunt substanţe cu moleculă mică, fie că sunt de natură polimerică, conţin de regulă o serie de elemente responsabile de această acţiune şi anume: halogenii, fosforul şi unii oxizi metalici.

De multe ori, aceste elemente pot acţiona sinergetic (acţiunea lor simultană se amplifică, deşi concentraţia adaosurilor de compuşi activi este diminuată) sau în sinergism cu alţi compuşi practic inactivi ca ignifuganţi.

Astfel, compuşii ce conţin halogen devin mai eficienţi împreună cu compuşi ce conţin fosfor sau în prezenţa unor mici adaosuri de trioxid de stibiu. De asemenea, eficienţa compuşilor cu fosfor este crescută dacă în structura aditivului există legături chimice fosfor-azot sau fosfor-sulf.

De multe ori, chiar şi polimerii care conţin un procent crescut de halogen (policlorura de vinil)devin inflamabili prin adaosurile de plastifianţi inflamabili, aşa că aditivii antiflamă sunt solicitaţi imperios şi în acest caz.

Ca şi la celelalte categorii de aditivi, problemele importante ale adaosurilor ignifuge sunt: compatibilitatea, toxicitatea şi influenţa asupra proprietăţilor mecanice. În plus este important de avut în vedere şi toxicitatea produselor de ardere ale ignifuganţilor sau ale combinaţiilor acestora cu substratul polimer

Scanned with OKEN Scanner

12.
TEHNOLOGII DE PRELUCRARE A MATERIALELOR POLIMERICE.

12.1. INTRODUCERE

Metodele de prelucrare a polimerilor depind de câţiva factori şi anume:

1. Calitatea de polimer termoplastic sau termoreactiv;
2. Domeniul în care se situează temperatura de înmuiere a polimerului termopalstic;
3. Stabilitatea în aer în cazul prelucrării la temperaturi mai înalte;
4. Geometria şi dimensiunile cerute pentru produsul finit.

Amintim că un material termoplast poate fi supus la înmuieri şi topiri repetate fără a suferi modificări chimice. Temperatura de descompunere a acestor polimeri este ridicată, permiţând prelucrarea la cald prin procedee ca extruderea, injecţia, presarea. Structura acestor polimeri este lineară sau ramificată. Avantajul economic este posibilitatea de reciclare a deşeurilor sau pieselor rebutate.

Materialele termoreactive se înmoaie la cald, permiţând prelucrarea, dar după aceea se solidifică ireversibil, devenind termorigide. Cauza acestui comportament este formarea, sub influenţa temperaturii, a unei structuri tridimensionale. Din această categorie fac parte polimerii obţinuţi prin policondensarea unor monomeri polifuncţionali. Avatajul prelucrării la cald a polimerilor termoreactivi constă în rapiditatea efectuării presării, deoarece obiectele pot fi scoase din formă fără o răcire prealabilă.

Modelarea (fasonarea) polimerilor cuprinde câteva tehnologii clasice de prelucrare a polimerilor termoplastici. Materialul polimer, sub formă de plăcuţe sau granule este forţat din cauza temperaturilor ridicate şi apoi a presiunii astfel create, să curgă într-o matriţă de forma dorită sau să fie transformat în fire.

12.2. MODELAREA PRIN INJECȚIE

Modelarea prin injecţie este sunt proces ciclic, intermitent, în care particulele de material plastic sunt încălzite până la temperatura de topire. Apoi, topitura este forţată să treacă printr-un orificiu îngustat, într-o cameră de modelare (figura 12.1.)

Scanned with OKEN Scanner

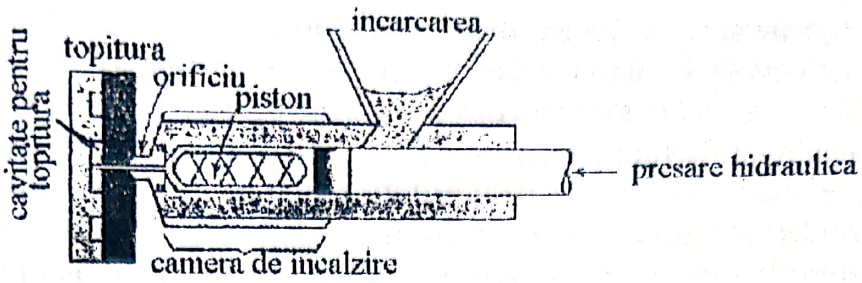


Fig. 12.1. Schema aparatului de modelare prin injecţie

După tipul polimerului prelucrat, această cameră va fi prevăzută cu un sistem de răcire (pentru polimeri termoplastici) sau de încălzire (pentru polimeri termoreactivi). În acest ultim caz, încălzirea suplimentară e necesară pentru reticularea polimerului (vulcanizare sau definitivarea polimerizării).

Cantitatea calculată de material adus sub formă de plăcuţe sau granule, fără tendinţa de aglomerare, este introdusă din buncărul de alimentare într-un cilindru, cu ajutorul unui piston sau şnec. În continuare, materialul este împins în camera de încălzire unde, sub acţiunea temperaturii, este transformat într-un lichid vâscos. Acest lichid este obligat să treacă prin orificiul îngustat ca un cioc, în cavitatea de modelare, unde piesa se solidifică.

În cazul în care pistonul este înlocuit cu un şnec, nu mai este necesară dozarea cantităţii de material. Cantitatea introdusă în cilindru pentru injectare este determinată de nişte contacte electrice care întrerup rotirea şnecului la o anumită deplasare, corespunzătoare volumului de material topit.

Forma (matriţa) în care este injectat materialul topit este răcită cu apă în cazul materialelor termoplastice, până când materialul se solidifică. În această perioadă, pistonul sau şnecul se află în poziţie de avansare maximă, ţinând materialul sub presiune. În final, pistonul se retrage iar forma se deschide. Avantajul acestei tehnici este reprezentat de viteza de producere a unei piese injectate, perioada unui ciclu de producţie putând fi de 10-30 secunde pentru un material termoplastic şi doar ceva mai lungă pentru cei termoreactivi.

O serie de operaţii preced modelarea prin injecţie dar au o mare importanţă în desfăşurarea corectă a acestuia. Ele sunt uscarea, amestecarea cu aditivi şi reciclarea.

Materialele termoplastice trebuie bine uscate, în special cele care prezintă o higroscopicitate ridicată (celulozice, policarbonaţi sau răşini acrilice) pentru a preveni formarea de bule în camera de modelare.

Prin amestecarea cu aditivi (coloranţi sau agenţi antiflamă se pot obţine aşa numitele "masterbatch"-uri, compuşi cu un procent maxim de aditiv. Acestea se modelează mai uşor când sunt introduse în camera de încălzire împreună cu materialul polimer neaditivat, compatibilitatea fiind mai mare şi separarea de faze mai improbabilă.

Scanned with OKEN Scanner

O atenţie deosebită trebuie acordată materialului din care este construit cilindrul de injecţie şi capul (duza) de injecţie. Cilindrul trebuie să fie deosebit de rezistent la coroziune în urma eventualelor degradări termice ale materialului introdus în lucru. Suprafaţa sa interioară trebuie de asemeni perfect polizată pentru a reduce cât mai mult fricţiunea cu pistonul sau şnecul ce împinge plasticul topit. În plus, ciocul de injecţie trebuie să fie capabil să suporte presiuni foarte mari şi să aibă un profil adecvat tipului de plastic injectat.

Construcţia duzelor de injecţie variază în funcţie de materialul termoplastic prelucrat; ele pot avea un profil plat în cazul materialelor ce se întăresc mai greu, cu cap prelungit încălzit pentru cele ce se întăresc rapid, cu închidere automată cu arc sau supapă pentru materialele cu fluiditate ridicată etc.

12.3. EXTRUDEREA

Procedeul de prelucrare prin extrudere este de fapt o modelare prin injecţie la care lipseşte matriţa de formare. Masa topită este forţată să iasă printr-un orificiu într-un sistem de calibrare care evită deformarea materialului încă moale; apoi el este răcit cu aer sau apă şi preluat într-un sistem pe bază de bandă rulantă.

Prin procedeul de extrudere se obţin: tuburi cu profile diverse, folii sau filme subţiri, izolaţii de cabluri electrice monofilamente etc.

În principal, materialul pulverulent sau granulat împreună cu materiale de umplutură, plastifianţi, stabilizatori, coloranţi etc., este împins cu ajutorul unui şnec într-un cilindru încălzit zonal până la transformarea amestecului menţionat în topitură (figura 12.2.)

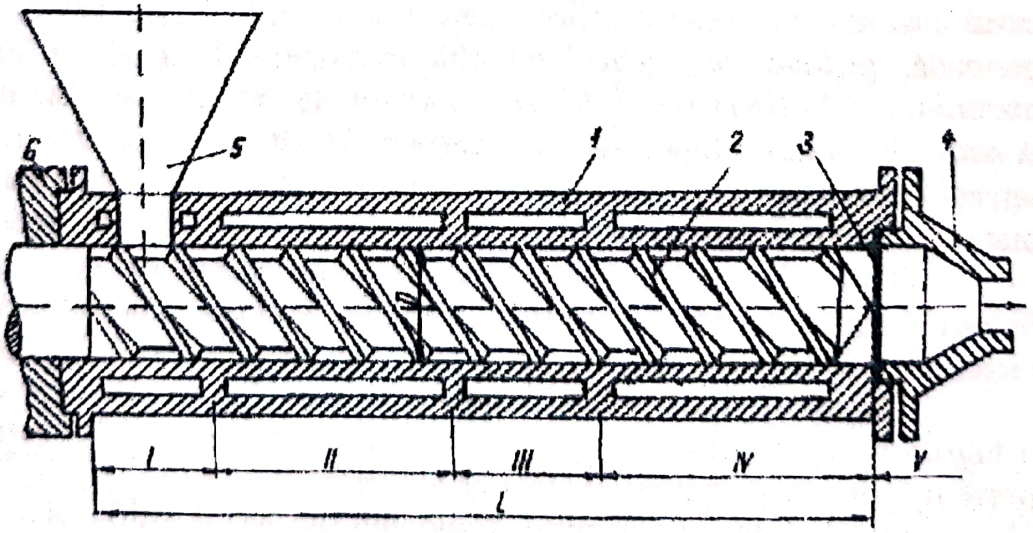


Fig. 12.2. Schema unei maşini de extrudere cu melc. 1-cilindru; 2-melc; 3-placă găurită de uniformizare a curgerii, eventual cu pachet de site; 4-filieră; 5-pâlnie de alimentare; 6-corpul maşinii; I-V-zone de temperatură

Scanned with OKEN Scanner

Cilindrul trebuie să fie perfect atât din punct de vedere geometric cât şi din ceea ce priveşte suprafaţa interioară (perfect netedă). Duritatea şi rezistenţa la coroziune a materialului de construcţie a corpului cilindrului şi a şnecului sunt de asemenea importante.

Sistemele de încălzire ale extruderului pot fi electrice, cu abur, sau cu circulaţie de lichide încălzire-răcire în manta dublă. Temperatura cilindrului este reglată în aşa fel încât să asigure o zonă de alimentare, una de tranziţie în care materialul este plastifiat, comprimat şi trecut în topitură, zona de transport, omogenizare a topiturii şi de presare spre zona terminală a filierei care nu mai este încălzită decât prin transmisie de la topitură.

Dispozitivul de extrudere este format din mai multe prese: capul de extrudere, filtrul cu găuri, filieră şi dorn. Capul de extrudere se montează la capătul cilindrului, sub diferite unghiuri, după procedeu.

Filtrul cu găuri transformă curgerea turbionară a materialului în curgere laminară.

Filiera este partea ce imprimă profilului, dimensiunile şi aspectul exterior.

Dornul imprimă profilului (piesei prelucrate) dimensiunile şi aspectul interior.

După ieşirea din extruder, profilul este încă moale şi se poate îndoi sau deforma. În funcţie de forma profilului se imaginează un sistem primar de răcire cum ar fi, în cazul tuburilor, suflarea cu aer .

Răcirea completă a profilului se face cu aer dirijat prin spirale perforate sau cu apă, în baie de răcire compartimentată. Uneori, cele două sisteme de răcire pot fi folosite combinat.

12.4. COMPRESIA ŞI PRESAREA PRIN TRANSFER

Procesul de compresie şi presare prin transfer este condus în felul următor: componenta plastică şi aditivii necesari sunt încălziţi suficient pentru a se topi sau înmuia şi a fi introduşi în matriţă. Aparatul este compus din două părţi, una în care se introduce polimerul şi a doua care efectuează compresia (figura 12.3.)

Materialul poate fi introdus ca atare, la temperatura camerei, în amestec cu materialele de umplutură şi presat până ia forma cavităţii. Apoi piesa compactată la rece este introdusă într-un cuptor unde are loc reticularea (cazul polimerilor termoactivi). Această operaţie de presare la rece poartă denumirea de preformare iar o preîncălzire a preformatului poate reduce timpul de modelare.

Uneori, în compresia unor polimeri termoreactivi, cum ar fi răşinile fenolice, se produce secundar material gazos care trebuie evacuat pentru a nu produce defecte în masa reticulată. Există sisteme de deschidere ciclică a preselor pentru eliminarea produselor gazoase.

Presarea prin transfer este o variantă a modelării prin compresie. la care polimerul este topit împreună cu aditivii doriţi, într-o incintă de transfer termic,

Scanned with OKEN Scanner

după care topitura este injectată în camera de modelare. Presiunea este exercitată astfel, mult mai uniform pe toate suprafeţele, permiţând confecţionarea unor piese cu geometrie complexă.

Tehnica de încălzire variază după caz, de la încălzirea electrică la încălzirea cu abur sau baie de ulei.

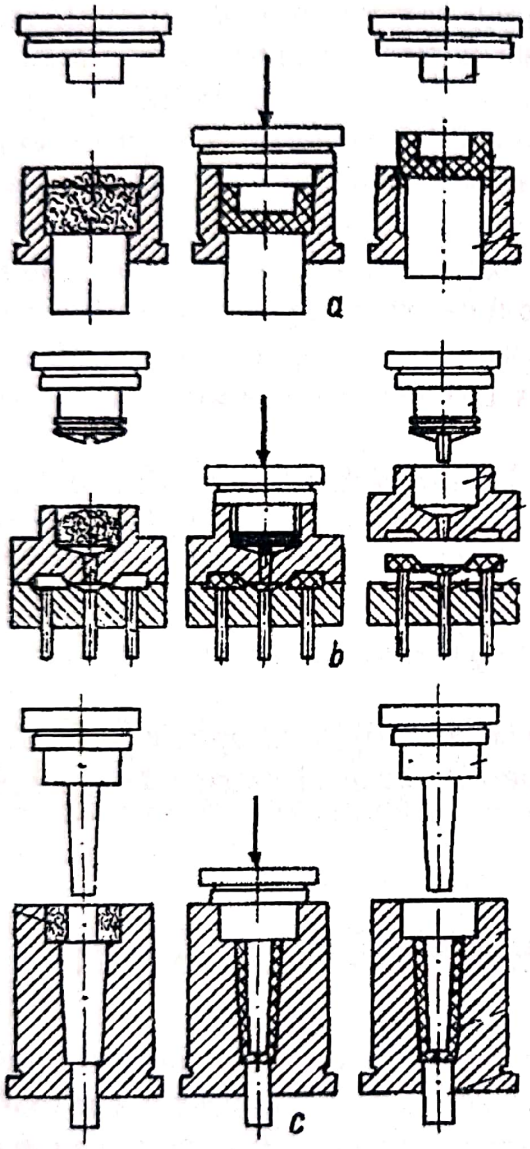


Fig. 12.3. Schema instalaţiei de compresie şi presare prin transfer
a = instalaţia de compresie
b = instalaţia de presare
c = presare prin transfer

12.5. MODELAREA PRIN SUFLARE

Din tuburile modelate prin extrudere se pot modela diverse recipiente, printr-un procedeu asemănător celui folosit la recipientele de sticlă. Tubul extrus iniţial este adus în stare moale, într-o matriţă compusă din două jumătăţi rabatabile, care au configuraţia dorită.

Suflând un curent de aer sub presiune asupra materialului moale, acesta se va mula pe pereţii matriţei, luând astfel forma dorită. Temperatura şi vâscozitatea materialului trebuie reglate cu atenţie şi variate după tipul de material prelucrat.

Scanned with OKEN Scanner

12.6. TURNAREA

Turnarea este procesul prin care o topitură este turnată într-o matriţă de forma dorită şi lăsat să se întărească. Obiectul turnat va reproduce forma cavităţii matriţei.

În principal, în procedeul de prelucrare prin turnare se aleg răşinile cu vâscozităţi reduse ale topiturii şi cu tensiuni superficiale scăzute pentru a pătrunde în zonele de detaliu ale matriţei. Deşi o vâscozitate mai mare a topiturii duce la obţinerea unor obiecte cu proprietăţi fizice superioare, manipularea şi evitarea incluziilor de bule de aer în formă este avantajoasă la răşinile cu vâscozitate redusă.

Cele mai multe răşini prelucrabile prin turnare sunt sisteme biocomponente. Polimerul termoreactiv este amestecat automat sau manual cu un întăritor sau accelerator şi adus în stare fluidă. Masa topită este turnată în matriţa care de obicei este "tapetată" cu o substanţă ce uşurează desprinderea piesei turnate. Dacă este necesar, se elimină bulele de aer prin sisteme vibratorii, afectarea tensiunii superficiale a topiturii cu agenţi de suprafaţă, aplicarea unui sistem de vidare sau din contra, a unei presiuni asupra topiturii.

Dacă piesa este turnată dintr-un material termoplastic, răcirea ei se face treptat pentru a evita tensiunile interne. În cazul răşinilor termoreactive, matriţa este încălzită în intervalul dorit pentru desăvârşirea reticulării. Pentru prevenirea apariţiei fisurilor se utilizează adaosuri de materiale de umplutură, agenţi de flexibilizare etc.

Răşinile fenolformaldehidice, răşinile epoxidice, acrilice, policarbonaţii, poliuretanii duri, poliesterii şi unele răşini siliconice se pot prelucra prin turnare. Finisarea pieselor turnate se poate face prin metode clasice ca strunjirea, polizarea etc. Simplitatea şi preţul de cost redus al instalaţiilor de turnare sunt două din principalele avantaje.

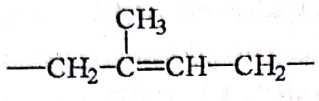
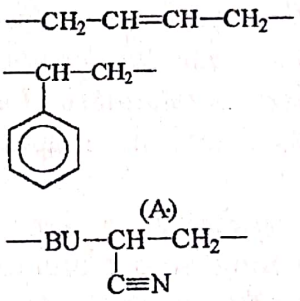
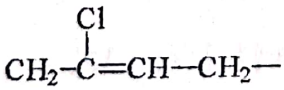
12.7. PRELUCRAREA ELASTOMERILOR

Interesul deosebit pentru structura, proprietăţile şi prelucrarea elastomerilor rezidă din vastul domeniu al aplicaţiilor acestei clase de polimeri.

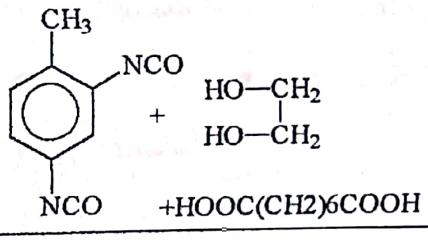
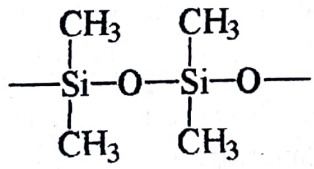
În tabelul 12.1 sunt menţionaţi câţiva dintre cei mai importanţi elastomeri , structura lor chimică şi domenii de aplicaţie.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 12.1.
Elastomeri mai importanţi

Tip de elastomer	Formula unităţii structurale	Proprietăţi importante	Aplicaţii
Cauciuc natural (poliizopren)		Proprietăţi fizice excelente Rezistent la sfâşiere, lovire şi abraziune Slabă rezistenţă la ozon şi temperatură (temperaturi de folosinţă (-60-+120) Proprietăţi electrice bune	Confecţionarea pneurilor şi a tuburilor Tălpi pentru încălţămite, galoşi
Copolimeri ai butadienei a. cu stirenul (SBR) b. cu acrilonitrilul		Proprietăţi fizice excelente şi mare rezistenţă la abraziune Slabă rezistenţă la ozon, uleiuri Dificultăţi dpdv al utilizării la temperaturi scăzute	Ibidem
Poli-cloropren (neopren)		Proprietăţi mecanice foarte bune (vulcanizare) Inerţie la oxidanţi, uleiuri şi umezeală Rezistent la flacără Slabe proprietăţi electrice	Ibidem
Copolimer etilenă-propilenă (40-60%)		Proprietăţi intermediare între cauciucul natural şi SBR Se utilizează cu	Ibidem

Scanned with OKEN Scanner

	—CH_2–CH_2–CH_2–CH(–CH_3)—	incorporarea unui al treilea monomer, de preferinţă clorurat şi nesaturat	
Polisulfuri (clasa tiocolilor)	CH_2–CH_2–S—S—S—S—	Utilizări speciale datorită rezistenţei mari la solvenţă, oxigen, ozon	Reticulanţi pentru alţi elastomeri Adezivi Izolanţi
Elastomeri poliesterici - - poliester amide - copolimeri	—O–CH_2–CH_2–O–CO–$(CH_2)_7$–COO—	De interes practic limitat	
Elastomeri poluretanici			Rezistenţă mare la uzură
Elastomeri siliconici Copolimeri nitril siliconici fluorosilicon ici		Rezistenţă mare la uzură Rezistenţă la uleiuri Interval de temperatură de utilizare mare (-100-+315)	Izolaţii electrice la temperaturi mari şi mici Adezivi Tuburi pentru scopuri medicale şi cutii alimente

Starea de elastomer a unui polimer este legată în primul rând de conformaţia lanţului macromolecular şi de gradul de libertate al mişcărilor unor segmente ale macromoleculei. O metodă clasică de a transforma un polimer (cristalin) într-un elastomer este introducerea atomilor sau grupelor care vor perturba starea de reţea cristalină a materialului polimerului (copolimerizare sau transformări chimice ale polimerilor).

12.7.1. VULCANIZAREA.

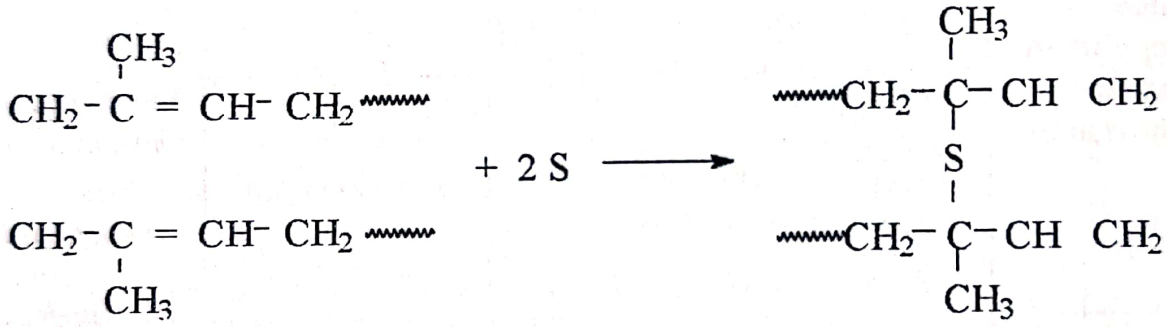
Pentru ca un polimer să fie cuprins în categoria elastomerilor este necesar ca să aibă suficient de dese componente ale reţelei formate intercatenar pentru a reuşi

Scanned with OKEN Scanner

să creeze revenirea rapidă şi totală la forma iniţială în urma unei deformări. Totodată aceste legături intercatenare trebuie să fie suficient de mobile pentru a permite o extensie mai mare. Această condiţie ar putea fi respectată, de exemplu, dacă există o reticulare o dată la 100 de unităţi monomere, sau, cu alte cuvinte, lungimea segmentului între două noduri reticulante să fie între 5000 şi 10000.

În principiu, există multiple tipuri de legături ce pot produce astfel de reţele pe simplul criteriu al polifuncţionalităţii. În practică însă, există doar câteva metode aplicabile; ele sunt denumite generic procedee de ***vulcanizare*** şi reprezintă crearea artificială a punţilor de legătură între lanţuri de polimeri prin reacţii chimice ireversibile.

Sulful şi mai ales compuşii acestuia sunt folosiţi pentru vulcanizarea polimerilor ce conţin un procent mai mare de nesaturare (poliizoprenul, polibutadiena).



Reacţii mult mai rapide de vulcanizare au loc în prezenţa unor acceleratori de tipul oxizilor metalelor alcalino-pământoase (ZnO) sau a acceleratorilor organici (mercaptobenztiazolul, dietilditiocarbamatul, disulfura de tetrametiltiuram). Aceste adaosuri de acceleratori nu depăşesc 1-2% şi au calitatea de a micşora considerabil timpul de vulcanizare, coborând temperatura de lucru de la 130-145° până sub 90°. Există şi posibilitatea vulcanizării la rece cu ajutorul clorurii de sulf (S_2Cl_2) pentru articole subţiri (pânze cauciucate).

În timp ce cauciucul nevulcanizat este moale şi lipicios cu o mică rezistenţă la abraziune, cel vulcanizat are un modul de elasticitate, rezistenţă la deformare şi degradare prin oxidare mult crescută. Creşterea modulului de elasticitate este direct proporţională cu densitatea punţilor de reticulare.

Există însă şi elastomeri la care dublele legături sunt foarte rare (copolimeri etilenă-propilenă-diene) în aceste cazuri se folosesc alţi agenţi de reticulare ca 1,4 hexadiena sau diciclopentadiena. De cele mai multe ori se pot folosi şi epoxizi nesaturaţi care participă în reacţia de copolimerizare cu grupa epoxidică lăsând dubla legătură disponibilă pentru reticulări prin punţi disulfidice. În aceste cazuri aparte este utilă folosirea unor acceleratori de vulcanizare foarte activi.

Există şi tehnici de vulcanizare prin folosirea radiaţiilor cu energie înaltă (raze γ). Eficienţa acestor tehnici este crescută de aditivi ca maleimidele şi

Scanned with OKEN Scanner

Polimerii ce conţin halogen (policloroprenul), grupe carboxilice sau esterice (poliesteri acrilici) precum şi comonomerii lor pot fi vulcanizaţi cu oxizi de Zn, Mg, Ca în conjuncţie cu unele poliamine (tetraetilenpentamina).

12.7.2. VĂLŢUIREA ŞI CALANDRAREA

Vulcanizarea cauciucurilor se poate realiza cu autoclave speciale sau prese-autoclave. Pentru omogenizarea cauciucului cu ingredienţii pentru vulcanizare, plastifianţi, acceleratori etc. se utilizează de obicei **vălţuirea**. Materialul este tras în spaţiul dintre doi cilindri ce au viteze de rotaţie diferite. Datorită efectului de frecare-forfecare are loc o amestecare internă a componenţilor introduşi în amestec. La ieşirea dintre cilindri, materialul se va înfăşura ca o foaie pe cilindrul cu viteză de rotaţie mai mică.

În funcţie de amestecul prelucrat prin vălţuire, cilindrii pot fi încălziţi sau nu.

După omogenizarea prin vălţuire cauciucul poate fi laminat în foi sau folii de grosimi diferite prin procedeul numit **calandrare**.

Maşina de prelucrare prin calandrare este alcătuită din 2-5 cilindri (calandre). Materialul este tras între primii clilndri şi supus unei prime laminări. Foaia formată se înfăşoară pe jumătate din cilindrul următor (vezi fig 12.4.) şi supusă unei noi laminări cu cilindrul următor. Acesta este fixată la o spaţiere stabilită funcţie de grosimea finală dorită pentru folie. În timpul procesului de formare a foliilor, materialul este supus şi unui tratament termic (încălzire sau răcire) ce asigură produsului finit calităţile dorite.

Calandrarea poate fi folosită şi pentru obţinerea de folii continue şi omogene, cu grosimi uneori sub 0,1 mm prin laminarea unor materiale termopastice sau în scopul depunerii pe suporturi textile.

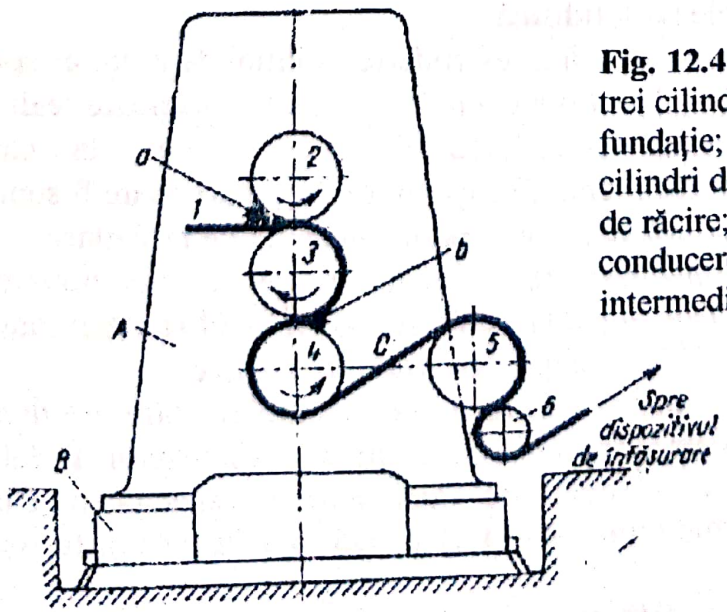


Fig. 12.4. Funcţionarea calandrului cu trei cilindri: A-batiu; B-placă de fundaţie; 1-masă de încărcare; 2,3,4-cilindri de lucru (principal); 5-cilindru de răcire; 6-cilindru ajutător (de conducere); a-rulou la intrare; b-rulou intermediar

Scanned with OKEN Scanner

12.8. . PRELUCRAREA FIBRELOR

O fibră poate fi definită ca un material relativ flexibil, omogen din punct de vedere macroscopic, având un raport lungime-secţiune foarte mare şi, deci, o secţiune foarte mică.(raport 100:1).

După cum se ştie, fibrele pot fi naturale (de origine animală, vegetală sau minerală) şi artificiale. Acestea din urmă se pot clasifica în fibre naturale modificate chimic şi fibre rezultate din polimeri sintetici organici sau anorganici.

Cele mai multe fibre artificiale obţinute prin modificarea chimică a celor naturale se bazează pe prelucrarea celulozei, motiv pentru care sunt deseori numite şi fibre celulozice. Foarte mulţi polimeri sintetici prezintă calităţile necesare formării de fibre, generate de chimismul lanţului polimer, de gradul de cristalinitate, de configuraţia lanţului şi de un cât mai mic grad de ramificare.

Cei mai cunoscuţi polimeri sintetici generatori de fibre sunt: poliamidele, poliesterii, polimerii acrilici, poliolefinele, poliuretanii şi câţiva derivaţi vinilici.

Procedeul prin care se formează o fibră dintr-un bloc polimer poartă denumirea de filare. De fapt filarea cuprinde două etape: extruderea polimerului şi formarea fibrei.

Există 3 metode de filare: filarea din topitură, filarea uscată şi filarea umedă.

La procedeul de filare din topitură, polimerul este încălzit peste temperatura sa de topire şi apoi masa vâscoasă este forţată să treacă printr-un "spinaret". Aceasta este o placă prevăzută cu multe orificii mici ce pot fi variabile din punct de vedere al formei şi diametrului. Jetul de polimer topit ce iese din fiecare orificiu este dirijat spre zona de răcire unde polimerul se solidifică putând fi apoi prelucrat pentru a se modela fibra.

Filarea uscată constă din extruderea unei soluţii de polimer prin spinaret sub presiune, urmată de dirijarea jetului de polimer spre o cameră de încălzire unde solventul este evaporat şi filamentele se solidifică.

În cadrul filării umede se procedează la extruderea soluţiei de polimer spre o baie de coagulare ce conţine un nesolvent pentru polimer. Uneori se poate realiza o filare "reactivă", care reprezintă extruderea unui prepolimer, la care polimerizarea se desăvârşeşte în timpul prelucrării (polimerul extrus) poate fi supus unor reacţii chimice cu un monomer potrivit, catalizator sau agent de reticulare.

De cele mai multe ori, filamentele rezultate din filare nu sunt potrivite pentru a deveni fibre textile, motiv pentru care trebuie supuse la unul sau mai multe procedee de post-modelare cum ar fi, de exemplu, operaţia de **etirare**.

Etirarea este o întindere la cald sau la rece a filamentelor, care are drept scop obţinerea unei orientări moleculare ireversibile în direcţia axei fibrei. În felul acesta este îmbunătăţită rezistenţa, modulul de elasticitate şi tenacitatea. Deşi rezistenţa axială a fibrei este îmbuntăţită, cea transversă sau radială este uşor redusă.

Filamentele etirate pot fi alăturate şi răsucite uşor formând un fir "multifilament" ce poate conţine până la 100 monofilamente

Scanned with OKEN Scanner

BIBLIOGRAFIE

Askeland, D. R. : The Science and Engineering of Materials. PWS - Kent Publ. Co., Boston, Massachusetts, 1984

Baijal, M. D.,(ed) : Plastics Polymer Science and Technology, Wiley - Interscience, New York, 1982

Bailey, M. and T. Brasel : Liquid Crystal Polymers; An Introduction to Properties / Applications. In " Proceedings of Regional Technical Conference". Society of Plastics Engineers, Rochester, New York, 1987

Bever, M. B. (ed) : Encyclopedia of Materials Science and Engineering Vol 2. Pergamon MIT, 1986

Brydson, J. A.: Plastics Materials, 3-rd ed. Butterworth & Co., London, 1975

Callister, W. D. Jr. : Materials Science and Engineering. An Introduction 4-th editon John Wiley & Sons Inc. New York, 1997

Couve, J. et Abadie, M.J.M.: Synthèse et charactérisaion de dendrimère, etat de l'art, Synthetic Polymer Journal, Vol. II (1-2), 1996

Cowie, M. G. , Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials, 2-nd ed. Chapman and Hall, New York, 1991

Gachter, R. and H. Muller : Plastics Additives, Hanser Publications, New York, 1985

Harper, A. (ed) : Handbook of Plastics, Elastomers and Composites, 2-nd ed. McGraw- Hill Book Co., New York, 1992

Scanned with OKEN Scanner

Rauwendaal, C. J. : Polymer Extrusion, Carl Hanser Verlag, Munich, 1984

Rosen, S. L. : Fundamental Principles of Polymeric Materials, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, 1993

Rubin Irvin, I. : Handbook of Plastic Materials and Technology. John Wiley & Sons, Inc. New York, 1990

Schwartz, S. S. and S.H.Goodman : Plastic Materials and Processes. Van Nostrand Reinhold, New York, 1982

Simionescu C. şi C. Vasiliu Oprea : Tratat de chimia compuşilor macromoleculari, Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1973

Skeist, I. (ed) : Handbook of Adhesives, 3 - rd. ed. Van Nostrand Reinhold, New Yirk, 1989

Solomon, O. şi R. Mihail : Tehnologia prelucrării materialelor plastice, Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1969

Sperling, L. H. : Introduction to Physical Polymer Science, 2-nd ed. John Wiley & Sons,New York, 1992

Tudose, R. Z. : Procese şi utilaje în industria de prelucrare a compuşilor macromoleculari, Editura Tehnică, Bucureşti, 1976

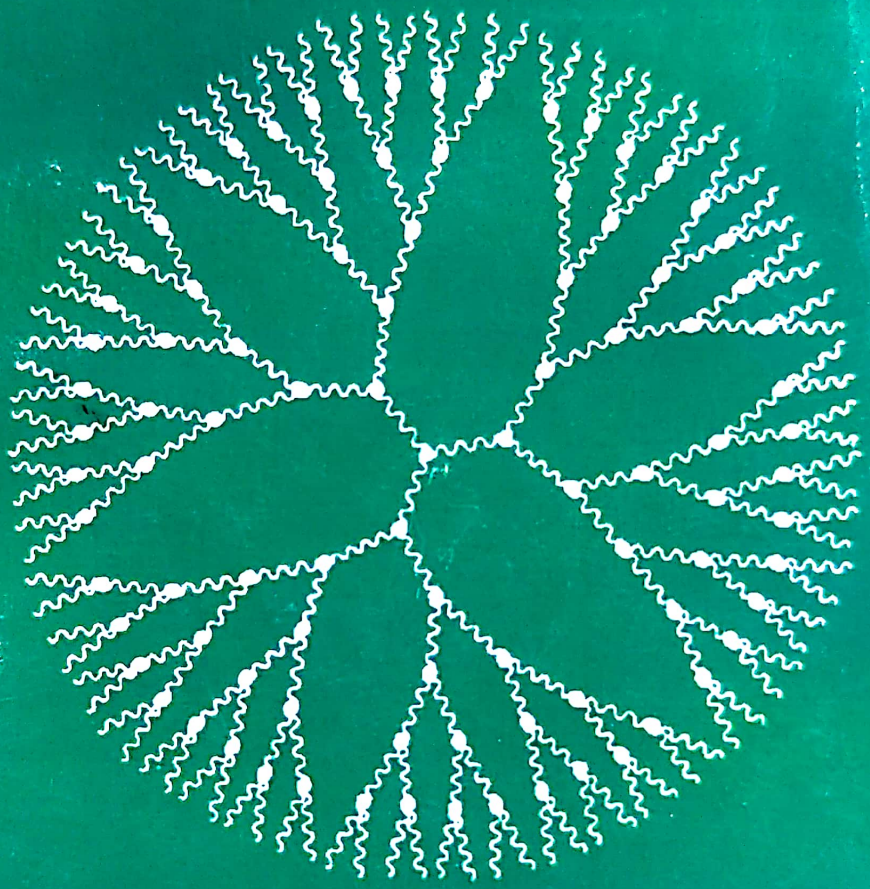
Vasile, C., E. M. Călugăru, A.Stoleriu, M. Sabliovschi şi E. Mihai : Comportarea termică a polimerilor, Editura Academiei RSR, Bucureşti, 1980

Vasiliu-Oprea, C., V. Bulacovschi şi A. Constantinescu : Polimeri : Structură şi proprietăţi, Editura Tehnică, Bucureşti, 1986

Volintiru, T. şi G. Ivan : Introducere în fizico-chimia polimerilor, Editura Tehnică, Bucureşti, 1980

Williams, H. L. : Polymer Engineering, Elsevier, Amsterdm,1975

Scanned with OKEN Scanner



ISBN 973-9378-80-3

Scanned with OKEN Scanner